На правах рукописи

Марьяндышев Павел Андреевич

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДРЕВЕСНОГО БИОТОПЛИВА

05.14.04 Промышленная теплоэнергетика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Архангельск

2019

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный консультант	доктор технических наук, профессор **Любов Виктор Константинович**, заведующий кафедрой теплоэнергетики и теплотехники ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»
Официальные оппоненты	**Мингалеева Гузель Рашидовна** доктор технических наук, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» (г. Казань), заведующий кафедрой «Энергетическое машиностроение»
	Лукин Сергей Владимирович доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Череповецкий государственный университет» (г. Череповец), заведующий кафедрой теплоэнергетики и теплотехники
	Кулагина Татьяна Анатольевна доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (г. Красноярск), заведующий кафедрой инженерной экологии и безопасности жизнедеятельности
Ведущая организация:	Открытое акционерное общество «Научно-производственное объединение по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова» (ОАО «НПО ЦКТИ»), г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «26» декабря 2019 г. в 16.00 на заседании диссертационного совета Д 212.229.04 в ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29, Гидрокорпус-2, ауд. 411

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого на сайте http://www.spbstu.ru/.

Автореферат разослан «30» сентября 2019 года

Ученый секретарь диссертационного совета
Доктор технических наук А.В. Митяков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень ее разработки. По оценкам специалистов, запасы возобновляемой биомассы в России составляют около 3 млрд. тонн, в основном в виде отходов лесной промышленности и сельского хозяйства. По своей энергетической ценности они сопоставимы с разведанными на сегодня запасами углеводородного сырья. Однако эти огромные ресурсы практически не используются. Для производства энергии следует использовать побочные продукты лесопиления и неделовую древесину.

Для примера Архангельская область является одним из крупнейших регионов Российской Федерации по запасам древесины и площади лесного фонда. Ежегодно в области заготавливается около 12 млн. пл. $м^3$ древесины. При заготовке и переработке такого количества древесины в регионе ежегодно образуется (экономически доступных) около 3,95 млн. пл. $м^3$/год лесосечных отходов с энергетическим потенциалом в 6800 Ткал/год, обрезных отходов около 1,17 млн. пл. $м^3$/год при энергетическом потенциале 2017 Ткал/год и отходов от переработки древесины в лесной промышленности - 1,26 млн. $м^3$/год (2170 Ткал/год). Таким образом, энергетический потенциал древесных отходов в Архангельской области при существующем уровне заготовки и переработки древесины составляет около 11000 Ткал/год, что более чем в три раза превышает годовую потребность в топливных ресурсах муниципальной энергетики Архангельской области (3371,6 Ткал/год) при существующем низком уровне энергоэффективности теплогенерирующих установок (30-70 %). Аналогичная картина наблюдается и по другим лесным регионам России.

Древесное биотопливо давно и повсеместно используется для выработки тепловой и электрической энергии, однако, до сих пор, имеется большой потенциал повышения эффективности его энергетического использования. Комплексное исследование теплотехнических и теплофизических характеристик различных видов биотоплива и торфа, а также процессов, протекающих при термической подготовке, разложении, воспламенении и горении биотоплив и торфа при различных скоростях нагрева с анализом состава выделяющихся газов, имеет важное значение, как для фундаментальной, так и прикладной науки. Предполагаемые исследования позволят также определить эмиссии вредных веществ (NO_x, CO, сажа и др.) при сжигании различных биотоплив и торфа, а также факторы, определяющие степень негативного влияния объектов энергетики на окружающую среду.

Для успешного промышленного освоения производства биоугля необходимо исследовать влияние на процесс торрефикации теплотехнических и гранулометрических характеристик исходного сырья и его вида, влияние температуры процесса и времени изотермической выдержки. Изучить изменение структуры и реакционной способности коксового остатка с помощью электронной микроскопии. Проанализировать кинетические характеристики торрефицированной биомассы. Процесс торрефикации сопровождается выделением комплекса газообразных

веществ, а также образованием «тонких» и «сверхтонких» твердых частиц, что требует детального изучения механизмов их генерации.

Древесное биотопливо может сыграть ключевую роль в развитии распределенной генерации для энергообеспечения отдаленных поселений.

Комплекс предполагаемых научных исследований по разработке перспективных технологических решений позволит использовать ВИЭ в климатических условиях Крайнего Севера, решит проблему энергообеспечения отдаленных территорий Арктической зоны РФ путем создания независимых энергосистем на основе возобновляемых источников энергии, а также снизит негативное воздействие энергоресурсов на окружающую среду.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является повышение эффективности энергетического использования древесного биотоплива и увеличение его доли в топливно-энергетическом балансе Российской Федерации.

Для реализации данной цели были поставлены следующие **задачи исследования**:

1. определение теплотехнических характеристик и элементного состава древесного биотоплива, торфяного топлива, гидролизного лигнина в сравнении с угольным топливом;
2. выполнение экспериментальных и теоретических исследований по кинетике термического разложения и горения различных видов биотоплива, торфа, гидролизного лигнина в сравнении с угольным топливом при различных скоростях нагрева испытуемых топлив в инертной и окислительной средах;
3. выполнение экспериментальных исследований эмиссий вредных веществ (NO_x, CO и др.), а также твердых частиц при сжигании различных биотоплив, торфа, гидролизного лигнина в сравнении с угольным топливом;
4. проведение комплексных исследований эффективности сжигания различных видов древесины, торфа и гидролизного лигнина;
5. проведение комплексных исследований эффективности работы теплогенерирующих установок различной мощности при сжигании различных видов биотоплива, сравнение с газовым топливом и разработка рекомендаций по повышению их энергетических и экологических показателей;
6. исследование термических процессов, протекающих с биотопливами, торфом и гидролизным лигнином при высоких скоростях нагрева, характерных для промышленных установок, с анализом загрязняющих веществ, в том числе образующихся «тонких» и «сверхтонких» частиц;
7. изучение структуры исходных и торрефицированных образцов древесного биотоплива с помощью электронной микроскопии;
8. разработка модели термического разложения биотоплив, гидролизного лигнина и торфа при высоких скоростях нагрева, которая

может быть использована при проектировании промышленных теплогенерирующих установок;

9. определение влияния на процесс торрефикации температуры процесса и времени изотермической выдержки;

10. изучение изменения структуры и реакционной способности торрефицированной биомассы с помощью электронной микроскопии, а также изменения кинетических характеристик торрефицированной биомассы с помощью различных кинетических моделей, разработка собственной кинетической модели для описания процесса термического разложения древесного биотоплива;

11. исследование процесса термического разложения, состава газообразных веществ, выделяющихся в процессе торрефикации биомассы в установке «Drop tube furnace», а также образования «тонких» и «сверхтонких» твердых частиц.

Методология и методы исследования. При выполнении лабораторных исследований применялось высокотехнологичное оборудование: синхронные термоанализаторы STA 449 F3 Jupiter немецкой фирмы Netzsch и TA Instruments Q500, хроматограф GC-MSQP2010 Plus (Shimadzu, Япония), элементный CHNS анализатор EA-3000, волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Lab Center XRF-1800, электрическая печь фирмы Nabertherm RHTV 80/1000/17s, электронный растровый микроскоп Zeiss Sigma VP, электронный растровый микроскоп Vega 3 Tescan,

Подготовка топлива осуществлялась с помощью шаровой мельницы Retzsch PM 200 и ситового анализатора Retzsch AS 200.

Энергетические обследования и промышленно-эксплуатационные испытания котельных агрегатов проводились с помощью газоанализатора «Testo-350 XL» (температуры и состав дымовых газов). Для оценки состояния ограждающих поверхностей котлоагрегатов была выполнена тепловизионная съемка с помощью «Testo 885-2».

Удельная теплота сгорания испытуемых образцов определялась с помощью калориметра IKA C 2000 Basic version 2.

Научная новизна диссертационной работы.

- Установлены закономерности влияния теплотехнических характеристик и элементного состава органических топлив: древесины различных пород, торфа и гидролизного лигнина на процесс их термического разложения и горения в сравнении с угольным топливом с наименьшим количеством эмиссий вредных веществ (NO_x, CO, твердые частицы и др.);

- получены новые данные по кинетике процесса термического разложения и горения твердых органических топлив;

- разработаны и реализованы математические модели, основанные на полученных экспериментальных данных, и наиболее точно описывающие механизмы протекания процессов термического разложения и горения различных топлив;

- созданы уникальные экспериментальные стенды (реактор скоростного нагрева, реактор неподвижного слоя) для комплексного исследования процесса термического разложения и горения различных видов биотоплива, торфа, гидролизного лигнина, в сравнении с угольным топливом, которые после окончания НИР будут использованы для постановки новых лабораторных работ и проведения научных исследований студентами, магистрантами и аспирантами;

- разработана и предложена кинетическая модель – Расширенная Независимая Параллельная (РНП) Модель, описывающая процесс термического разложения и горения древесного топлива;

- получены новые научные данные по термическим процессам, протекающим с биотопливами, торфом и гидролизным лигнином при высоких скоростях нагрева, характерных для промышленных установок, с анализом загрязняющих веществ, в том числе образующихся «тонких» и «сверхтонких» частиц;

- установлены зависимости, определяющие влияние структуры, состава образцов древесины, гидролизного лигнина, коксовых остатков на их реакционную способность с помощью электронной микроскопии;

- разработана модель термического разложения биотоплив при высоких скоростях нагрева, которая может быть использована при проектировании промышленных теплогенерирующих установок;

- получены новые научные данные по процессу торрефикации древесной биомассы при различных температурах и изотермической выдержке;

- выявлены наиболее значимые факторы повышения эффективности работы котельных агрегатов Тампелла-Карлсон, КМ-75-40, БКЗ-160-100, БКЗ-210-140, которые отражены в рекомендациях по совершенствованию их работы;

- разработаны феноменологические модели, описывающие процессы теплообмена, образования NO_x, CO_x, аэродинамики и горения топлива в топочном устройстве низкоэмиссионного вихревого котла Е-220/100 (ПК-10) Северодвинской ТЭЦ-1 (СТЭЦ-1), утилизирующего каменный уголь Печорского бассейна.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Показана перспективность и необходимость использования твердых биотоплив и торфа в топливно-энергетическом балансе Архангельской области и лесных регионов Российской Федерации.

2. Результаты кинетического исследования – математическая основа описания процесса горения древесного топлива в топочном устройстве энергетических котлов. Определены константы скорости реакции и энергий активации различных биотоплив, используемых при моделировании процесса горения в котельных агрегатах. Сформированы кинетические данные не только для древесного биотоплива различных видов, но и для угольного топлива различных месторождений.

3. Морфологические исследования древесного биотоплива позволили изучить пористую структуру и происходящие с ней изменения в процессе термической обработки;

4. Представлено морфологическое исследование торрефицированных образцов гидролизного лигнина при разных температурах и времени выдержки, что позволило установить и описать механизмы образования пористой структуры.

5. Разработаны рекомендации по повышению эффективности работы котельных агрегатов среднего давления КМ-75-40, «Тампелла Карлсон», а также высокого давления БКЗ-160-100Ф, БКЗ-210-140Ф.

6. Моделирование топочного устройства котельного агрегата показало хорошую сходимость данных численного моделирования с опытными данными, что является основой для разработки оптимальных режимов эксплуатации котельного агрегата и быстрого проведения режимно-наладочных работ.

7. Предложены практические рекомендации и разработана схема совместной энергетической утилизации угольного и древесного топлив в топочной камере вихревого котельного агрегата при обеспечении минимальных капитальных вложений.

Апробация работы. Достигнутые в рамках данной диссертационной работы результаты были представлены и получили положительную оценку на следующих конференциях: «шестая Российская национальная конференция по теплообмену (РНКТ-6), проходившая на базе Национального Исследовательского Университета «Московский Энергетический Институт» с 27 по 31 октября 2014 года, а также на международной научно-практической конференции «Арктические рубежи 2015» в Университете Тромсе, 21-23 января 2015 года; на Международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики», проходившей на базе НИУ «Московский Энергетический Институт» с 9 по 11 октября 2017 года; на II Балтийском форуме энергоэффективных и чистых технологий, проходившем в Балтийском федеральном университете имени И. Канта с 30 по 1 декабря 2017 года; на конференции «Development of the UK-Russia Arctic Research and Collaboration Network – Social Sciences in the North», проходившей в Полярном исследовательском институте Университета Кембриджа (Scott Polar Institute) с 12 по 14 января 2018 года; на седьмой Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-7), проходившей на базе НИУ «Московский Энергетический Институт» с 22 по 26 октября 2018 года; на Международной конференции «Физика и химия горения», проходившей с 24 по 28 июля 2018 года; на Форуме «Арктические проекты. Сегодня и Завтра», проходившем с 18 по 19 октября 2018 года; на Международной конференции «Арктические исследования: от экстенсивного освоения к комплексному развитию», проходившей в САФУ имени М.В. Ломоносова с 26 по 28 апреля 2018 года; на Международной конференции EMERTECH 2018 «Прорывные технологии: Вызовы развитию общества и

глобального управления», проходившей в НИИ мировой экономики и международных отношений имени Е.М. Примакова с 13 по 14 декабря 2018 года.

Результаты работы представлялись на ежегодных профессорско-преподавательских конференциях в 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019 годах в САФУ имени М.В. Ломоносова».

Личный вклад автора. Автор принимал участие в формировании целей и задач исследования, получении основного массива экспериментальных данных, их интерпретации и обобщении, проводил лабораторные исследования на реакторе скоростного нагрева, реакторах неподвижного слоя, проводил энергетические обследования и занимался моделированием процессов аэродинамики, теплообмена, горения и образования оксидов азота в топочном устройстве вихревого котлоагрегата, в подготовке и опубликовании работ по теме диссертационной работы.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 30 научных и учебных работ, 17 из которых в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, 13, входящих в базы данных цитирования Scopus, Web of Science, 2 публикации в журналах первого квартиля (Q1) и одна публикация второго квартиля (Q2) базы данных Web of Science.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения. Содержит 199 страниц, в том числе 39 таблиц, 67 рисунков и список литературы из 236 наименований, 2 приложений с актами внедрения результатов диссертационной работы.

Автором выносятся на защиту следующие основные положения диссертационной работы:

1. Результаты комплексного термического анализа древесного биотоплива, торфа и гидролизного лигнина в синхронных термоанализаторах и реакторе скоростного нагрева, а также методические параметры проведения данных экспериментов.
2. Результаты кинетического, термогравиметрического и морфологического исследований процессов термического разложения и горения древесного биотоплива.
3. Результаты исследования различных изоконверсионных моделей, используемых для вычисления кинетических параметров древесного биотоплива.
4. Предложенная кинетическая модель «Независимая расширенная параллельная кинетическая модель», наиболее достоверно описывающая процесс термического разложения и горения древесного биотоплива.
5. Методические параметры проведения термического и газового анализов в реакторе с неподвижным слоем.
6. Результаты морфологического исследования древесных биотоплив и их коксовых остатков.
7. Комплексный метод проведения и оценки процесса торрефикации древесного биотоплива при различных характерных температурах (от 250 до 300 °С) и времени выдержки.

8. Результаты морфологического исследования древесного биотоплива в процессе торрефикации при различных характерных температурах (от 250 до 300 °С) и времени выдержки.

9. Предложенные мероприятия по повышению эффективности работы котельных агрегатов среднего давления КМ-75-40 и «Тампелла Карлсон».

10. Предложенные мероприятия по повышению эффективности работы котельных агрегатов БКЗ-160-100Ф и БКЗ-210-140Ф.

11. Результаты численного моделирования процессов, происходящих при сжигании угольного топлива в топке низкоэмиссионного вихревого котла.

12. Разработанные рекомендации для перевода низкоэмиссионного вихревого котельного агрегата на работу совместно на угольном и древесном топливе.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. В данном разделе освещена актуальность темы исследования, которая соответствует энергетической стратегии РФ и перспективы увеличения доли энергетического использования древесного топлива в энергетическом балансе страны.

1. Аналитический обзор литературы.

В аналитическом обзоре представлены и обсуждены опубликованные работы по исследованию процессов термического разложения и горения твердых топлив и биомассы. Описаны основные результаты и выводы, полученные по стадиям разложения твердых топлив и кинетическим характеристикам данного процесса. Приведен обзор экспериментальных установок с неподвижным слоем и реакторов скоростного нагрева, а также классических синхронных термоанализаторов. Представлен анализ программного обеспечения, используемого для моделирования топочных процессов котельных агрегатов. Сделан обзор научных изданий, публикующих работы по данной тематике.

2. Комплексное исследование древесного топлива.

Целью данной главы является комплексное изучение термических свойств древесных биотоплив, их реакционной способности, процессов термического разложения и горения.

В данном разделе представлены результаты исследования теплотехнических характеристик и элементного состава древесных биотоплив. Данные характеристики сведены в таблицах 2.1 и 2.2. диссертации.

Экспериментальная часть. Экспериментальная часть присутствует во всех главах диссертационной работы, описываются лабораторные и экспериментальные установки, позволяющие моделировать различные режимы процесса термического разложения и горения твердых топлив.

2.1.1 Термическое разложение и горение твердых топлив при динамическом нагреве

Данный раздел подробно описан в публикациях автора [5,6,20].

Процессы выхода влаги и летучих веществ описываются на классических ТГ и ДТГ кривых на рисунках 2.1-2.3. На данных рисунках отчетливо просматриваются 3 зоны: 1 зона с небольшой потерей массы (до 10%) в диапазоне температур от окружающей среды до 140 °С. В первой зоне происходит прогрев образца и испарение влаги. Вторая зона находится в широком диапазоне температур. Во второй зоне происходит разложение органических соединений, а также выход летучих веществ. Для третьей зоны характерен процесс пассивного разложения органических компонентов, в основном лигнина. Детально все процессы с указанием температур максимальных скоростей реакции, указанием температурных диапазонов всех зон реакции описаны в публикации автора[5]. Температурные диапазоны представлены в таблице 2.4.

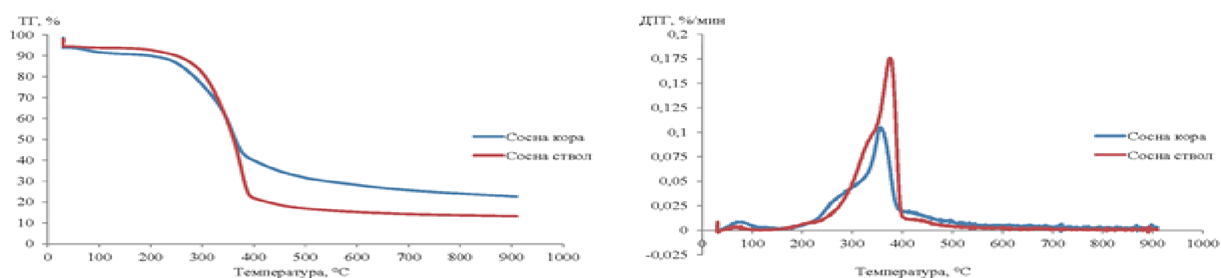


Рисунок 2.1 – Результаты ТГ и ДТГ исследований древесины сосны и ее коры в инертной среде

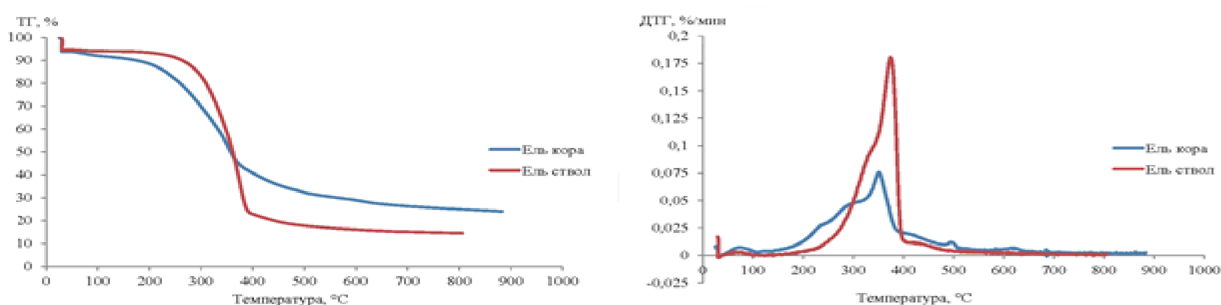


Рисунок 2.2 – Результаты ТГ и ДТГ исследований древесины ели и ее коры в инертной среде

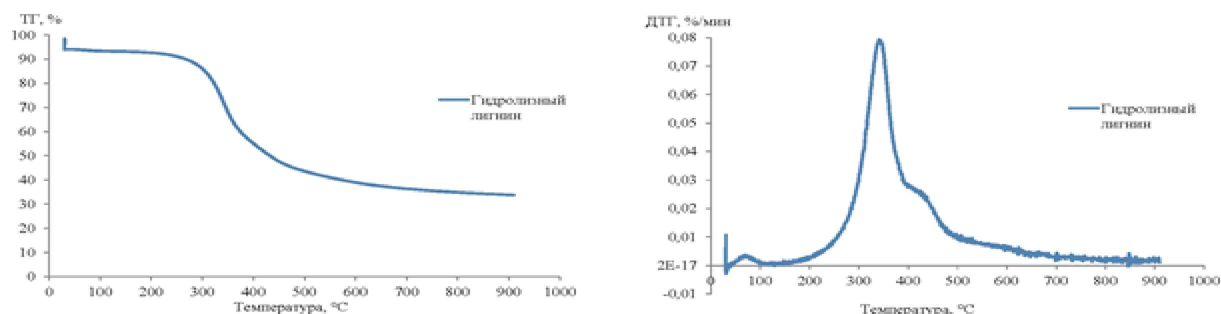


Рисунок 2.3 – Результаты ТГ и ДТГ исследований гидролизного лигнина в инертной среде

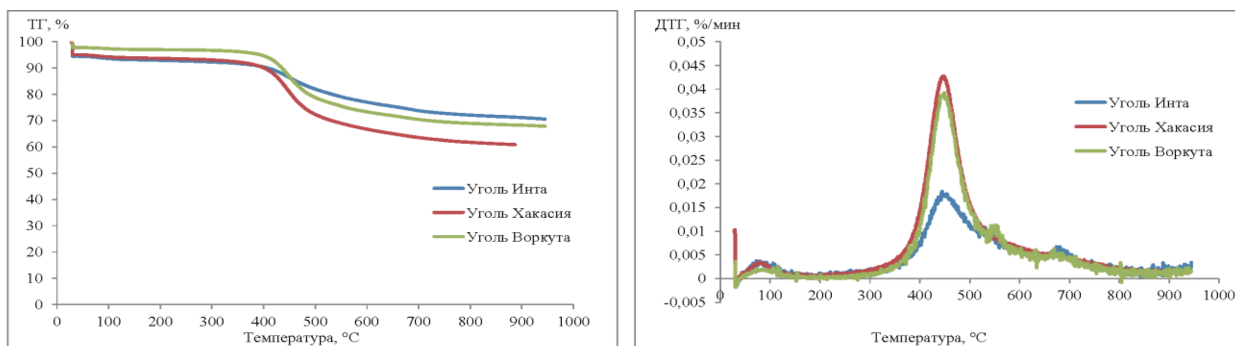


Рисунок 2.4 – Результаты ТГ и ДТГ исследований углей Интинского, Хакасского и Воркутинского месторождений в инертной среде

Таблица 2.4 – Температурные диапазоны процессов сушки и выхода летучих веществ для твердых топлив

1 серия опытов в инертной среде		
Образец	Температурные диапазоны, °С	
	Сушка	Выход летучих
Сосна	20…100	251…395 (375)*
Кора сосны	20…121	215…381 (361)
Ель	20…90	286…400 (381)
Кора ели	20…106	230…365 (349)
Интинский уголь	20…148	357…481 (439)
Хакасский уголь	20…153	381…495 (452)
Воркутинский уголь	20…161	402…489 (443)
Гидролизный лигнин	20…126	279…471 (347)
2 серия опытов в воздушной среде		
Образец	Температурные диапазоны, °С	
	Сушка	Выход летучих
Сосна	20…95	261…369 (349)*
Кора сосны	20…110	237…355 (320)
Ель	20…96	273…367 (350)
Кора ели	20…103	211…348 (326)
Интинский уголь	20…126	392…537 (481)
Хакасский уголь	20…131	376…550 (452)
Воркутинский уголь	20…138	398…598 (547)
Гидролизный лигнин	20…82	281…401 (306)

*В скобках указана температура, соответствующая максимальной скорости выхода летучих веществ.

Результаты проведенных исследований в воздушной среде приведены и детально описаны в диссертационной работе.

Кривые потери массы характерные для термического разложения древесных биотоплив в воздушной среде имеют 2 пика. Температура пика, соответствующего процессу выхода летучих веществ, для воздушной среды ниже, чем для инертной приблизительно на 40 °С.

Для углей характерен всего один пик кривой потери массы как для инертной, так и для воздушной среды. Температура, в которой находится данный пик, составляет 450-500 °С.

2.1.2 Термическое разложение и горение твердых топлив при изотермическом нагреве

Детально процесс термического разложения и горения биотоплив при изотермическом нагреве описан автором в ранее опубликованных работах [5, 6].

Кривые остаточной массы в результате термического разложения образцов ели представлены на рисунке ниже.

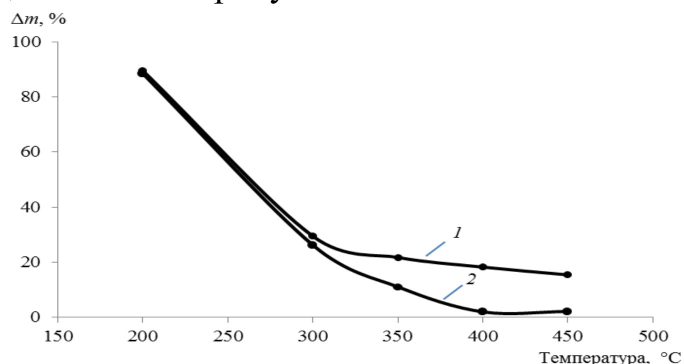


Рисунок 2.9 – Остаточная масса образцов ели в результате динамического нагрева и изотермической выдержки в инертной (1) и воздушной (2) средах

При 400 и 450 °С массовая доля коксового остатка образцов составляет 16–19% от первоначальной в случае проведения экспериментов в среде азота. Данные значения сопоставимы с аналогичными показателями для случая динамического изменения температуры до 800 °С также в среде азота.

Для данного диапазона температур в результате экспериментов в воздушной среде получены значения остаточной массы, свидетельствующие о полном термическом разложении образцов биотоплива.

Оптимальной для исследования является температура 300 °С, наиболее корректно описывающая все стадии разложения. Данные, полученные при данной температуре, должны ложиться в основу кинетического исследования.

В данной главе, были также выполнены исследования трех главных органических компонентов древесины, представлены схемы их строения. Подробный анализ гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина приведен в публикациях автора [5,6,27].

Результаты изотермической термогравиметрии показали, что при температуре 200 °С термическое разложение древесины практически отсутствует, поэтому данная температура не может быть использована для определения кинетических параметров. Также температуры 400 и 450 °С не могут быть использованы, так как термическое разложение происходит еще до того, как достигается изотермическая температура, даже при больших скоростях нагрева образцов. Итак, в результате термогравиметрических исследований было выяснено, что для определения значений энергии активации и предэкспоненциального фактора могут быть использованы

результаты экспериментов при 300 °C. При других температурах изменение массы образцов с течением времени заметно не так явно.

2.2 Кинетика процессов термического разложения и горения древесного топлива

Скорость разложения вещества зависит от температуры, степени разложения и давления:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\cdot f(\alpha)\cdot h(P). \quad (2.1)$$

Показатель давления может существенно повлиять на кинетику процесса термического разложения, в котором участвуют газы. Однако во множестве изысканий данного процесса показатель давления не берется во внимание.

В кинетическом анализе большинство математических моделей рассматривают степень разложения как функцию двух переменных

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\cdot f(\alpha). \quad (2.2)$$

Зависимость степени разложения от скорости реакции для твердых тел, в том числе и древесного топлива, могут быть выражены широким спектром моделей. Некоторые, из которых приведены в таблице 1.7 диссертационной работы.

В данной главе приведены кинетические параметры, которые рассчитывались по результатам термического разложения древесного топлива и его органических компонентов, основываясь на дифференциальных изоконверсионных методах, а также с использованием расширенной независимой параллельной (РНП) модели – уникальной кинетической модели, которую предложил автор в диссертационной работе.

Значения, полученные с помощью вышеуказанных методов, сведены в таблице 1.19 для образцов стволовой древесины сосны в воздушной среде.

Полученные значения энергии активации и предэкспоненциального фактора изменяются в широком диапазоне (табл. 2.9).

Таблица 2.9 – Значения кинетических параметров для образца сосны в воздушной среде, полученные с помощью дифференциально изоконверсионного метода для двух функций f(α)

Степень разложения α	Изоконверсионный метод $f(\alpha) = 1 - \alpha$		Изоконверсионный метод $f(\alpha) = 3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	
	E_α (кДж/моль)	A (c^{-1})	E_α (кДж/моль)	A (c^{-1})
0.05	117.7	$5.3\cdot10^{8}$	133.8	$1.1\cdot10^{8}$
0.10	156.1	$1.6\cdot10^{11}$	239.1	$1.5\cdot10^{18}$
0.15	179.2	$1.9\cdot10^{13}$	249.8	$1.1\cdot10^{19}$
0.20	183.9	$5.6\cdot10^{13}$	272.3	$8.2\cdot10^{20}$
0.25	187.4	$1.2\cdot10^{14}$	286.4	$1.1\cdot10^{22}$
0.30	190.7	$2.5\cdot10^{14}$	248.8	$3.8\cdot10^{18}$
0.35	193.7	$4.2\cdot10^{14}$	190.3	$2.5\cdot10^{13}$
0.40	194.9	$3.2\cdot10^{14}$	196.9	$1.1\cdot10^{14}$
0.45	194.5	$5.4\cdot10^{14}$	195.1	$8.2\cdot10^{13}$

Окончание таблицы 2.9

0.50	196.1	$7.2\cdot10^{14}$	186.1	$1.3\cdot10^{13}$
0.55	199.3	$1.3\cdot10^{15}$	177.6	$2.2\cdot10^{12}$
0.60	200.9	$1.8\cdot10^{15}$	230.3	$4.8\cdot10^{16}$
0.65	205.2	$4.1\cdot10^{15}$	313.1	$1.9\cdot10^{23}$
0.70	208.3	$7.1\cdot10^{15}$	133.3	$2.2\cdot10^{7}$
0.75	213.3	$1.7\cdot10^{16}$	278.2	$4.3\cdot10^{18}$
0.80	226.2	$1.8\cdot10^{17}$	142.8	$2.4\cdot10^{7}$
0.85	243.6	$4.1\cdot10^{18}$	164.5	$8.7\cdot10^{8}$
0.90	306.1	$2.9\cdot10^{23}$	202.7	$5.1\cdot10^{11}$
0.95	75.1	$2.4\cdot10^{3}$	75.1	$3.8\cdot10^{2}$

В разделе 2.2.3 приведен анализ кинетических параметров, рассчитанных для древесного топлива и его органических компонентов. В таблице 2.9 в диссертационной работе приведены энергия активации и предэкспоненциальный фактор образца, полученные с помощью изоконверсионных методов для различных функций степени разложения в воздушной среде.

2.2.4 Применение расширенной независимой параллельной модели при линейном нагреве

Процессы, происходящие при термическом разложении древесины, затрагивают все её органические составляющие. Поэтому процесс термического разложения может быть рассмотрен раздельно для трех составляющих древесины: гемицеллюлозы H, целлюлозы C и лигнина L. Этот прием используется в РНП модели.

Начальная масса образца включает в себя количественное содержание в образце золы, влаги, а также массу коксового остатка и летучих веществ. Масса образца, содержащая оставшуюся часть коксового остатка и летучих компонентов в момент времени t, вычисляется по уравнению:

$$m(t) = \sum_{i=H,C,L} m_i(t) = \sum_{i=H,C,L} (m_i(0) - m^e{}_{vol,i}(t) - m^p{}_{char,i}(t)), \qquad (1.31)$$

где $m_i(t)$ – масса летучих веществ и коксового остатка i компонента в момент времени t;

$m_i(0)$ – начальная масса i компонента;

$m^e{}_{vol,i}(t)$ – масса летучих веществ, выделяющихся из i компонента в момент времени t;

$m^p{}_{char,i}(t)$ – масса коксового остатка, получаемого из i компонента в момент времени t.

Для использования расширенной независимой параллельной модели необходимо знать соотношение содержания гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Определение этих коэффициентов является трудоемкой задачей. В диссертации коэффициенты для трех органических компонентов были определены по ДТГ-кривым и результатам в опубликованных работах.

Таблица 2.10 – Результаты вычисления кинетических параметров для различных образцов биотоплива, полученных с использованием РНП-модели для воздушной и инертной сред при скорости нагрева 10 °С/мин.

Образец	Кинетические параметры				Доля органического компонента, c_i	Доля летучих веществ, $\tau_{vol,i}$
	Среда азота		Воздушная среда			
	A (с$^{-1}$)	E_α (кДж/моль)	A (с$^{-1}$)	E_α (кДж/моль)		
Стволовая древесина сосны						
Гемицеллюлоза	$1.4 \cdot 10^4$	75.0	$1.4 \cdot 10^4$	72.0	0.3	0.7
Целлюлоза	$1.1 \cdot 10^{10}$	150.0	$1.1 \cdot 10^{10}$	140.0	0.6	0.7
Лигнин	2.3	69.0	2.3	69.0	0.1	0.5
Коксовый остаток	-	-	$6.0 \cdot 10^4$	100.0		
Погрешность l_∞	0.034		0.147			
Стволовая древесина ели						
Гемицеллюлоза	$4.4 \cdot 10^6$	103.0	$4.6 \cdot 10^6$	103.0	0.45	0.6
Целлюлоза	$1.9 \cdot 10^{14}$	203.0	$1.9 \cdot 10^{14}$	192.0	0.48	0.8
Лигнин	$9.1 \cdot 10^3$	89.5	$9.4 \cdot 10^3$	135.0	0.07	0.5
Коксовый остаток	-	-	$8.3 \cdot 10^5$	115.0		
Погрешность l_∞	0.043		0.093			
Кора сосны						
Гемицеллюлоза	$7.5 \cdot 10^6$	96.5	$7.6 \cdot 10^4$	96.0	0.20	0.8
Целлюлоза	$1.9 \cdot 10^7$	114.0	$1.9 \cdot 10^7$	112.0	0.60	0.7
Лигнин	3.1	44.0	2.1	44.0	0.20	0.5
Коксовый остаток	-	-	$4.1 \cdot 10^4$	195.0		
Погрешность l_∞	0.016		0.133			
Кора ели						
Гемицеллюлоза	$1.5 \cdot 10^4$	75.0	$2.5 \cdot 10^5$	86.0	0.40	0.95
Целлюлоза	$2.5 \cdot 10^6$	112.0	$3.5 \cdot 10^5$	105.0	0.40	0.95
Лигнин	2.1	51.0	2.1	31.0	0.20	0.99
Коксовый остаток	-	-	$6.0 \cdot 10^4$	120.0		
Погрешность l_∞	0.013		0.029			
Гидролизный лигнин						
Гемицеллюлоза	$1.8 \cdot 10^4$	78.0	$1.8 \cdot 10^4$	79.0	0.60	0.5
Целлюлоза	$1.1 \cdot 10^4$	87.0	$4.1 \cdot 10^7$	115.0	0.20	0.5
Лигнин	10.1	60.0	10.1	50.0	0.20	0.5
Коксовый остаток	-	-	$6.0 \cdot 10^4$	99.0		
Погрешность l_∞	0.013		0.035			

В диссертационной работе, в таблице 2.11, также представлены значения кинетических параметров, полученных с помощью РНП модели для различных каменных углей в инертной и воздушной средах при скорости нагрева 10 °С/мин

Полученные кинетические данные имеют хорошую сходимость с данными, опубликованными ранее в источниках. Средние значения энергии активации для углей в инертной среде составили 92,2–98,3 кДж/моль, при этом меньшие значения относятся к интинскому углю. Энергия активации для процесса выгорания коксовых остатков данных углей составила 125-152 кДж/моль (табл. 2.11). Для древесных биотоплив, включая гидролизный лигнин, среднее значение энергии активации процесса термического разложения в инертной среде находится в диапазоне 76,2–150,1 кДж/моль.

Процессу выгорания коксовых остатков коры ели и сосны соответствуют более высокие значения энергии активации, чем для стволовой древесины.

2.2.5 Сравнение результатов, полученных с помощью РНП модели и дифференциальным изоконверсионным методом

Значения энергии активации и предэкспоненциального фактора для различных видов топлива представлены в таблицах 2.9, 2.10 и 2.11 в диссертационной работе. Данные значения были получены как с помощью изоконверсионного метода, так и с помощью расширенной независимой параллельной модели. Определена сходимость расчетных данных с экспериментальными.

С помощью РНП модели было выполнено моделирование термического разложения твердых топлив, используя параметры из таблиц 2.9 и 2.10. Сравнение экспериментальных и расчетных данных, характеризующих процесс термического разложения каменного угля Интинского месторождения в среде азота, представлено на рисунке 2.15.

Погрешность расчета l_∞, характеризующая максимальное расхождение между экспериментальной и смоделированной кривой, составила 0,003 %/с.

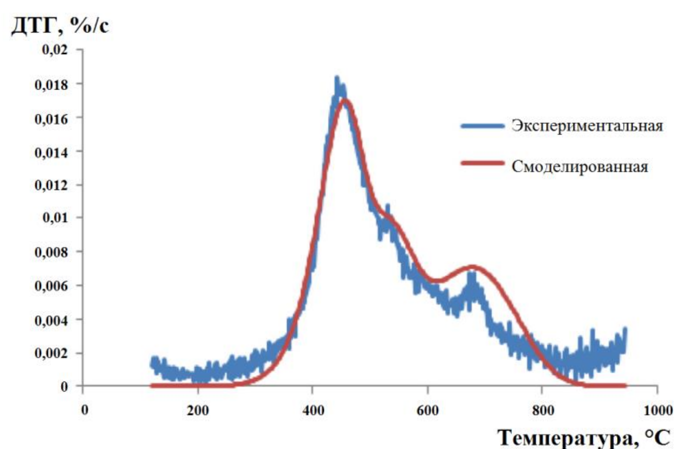


Рисунок 2.15 – Экспериментальная (синяя) и смоделированная (красная) на основе кинетических параметров, определенных с помощью РНП модели, дифференциально-термогравиметрические кривые для угля Интинского месторождения в среде азота при скорости нагрева 10 К/мин.

Для вычисления скорости изменения массы в зависимости от температуры были использованы кинетические параметры из таблицы 2.9, а также учтены изменения образцов стволовой сосны, протекающие при линейном нагреве в воздушной среде. Скорость изменения массы вычислялась по уравнению (2.42).

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}(t) = -A(t)\exp\left(-\frac{E_\alpha(t)}{RT(t)}\right)(m(t)-m_f). \qquad (2.42)$$

На рисунке 2.16 представлены ТГ- и ДТГ-кривые, полученные в ходе экспериментов и моделирования.

Погрешность расчета l_∞ равна: 0.152 (соответственно 0.157 и 0.147), вычисленные по изоконверсионной модели $f(\alpha)=1-\alpha$ (соответственно $f(\alpha)=1{,}5(1-\alpha)^{2/3}/(1-(1-\alpha)^{1/3})$ и с помощью РНП модели).

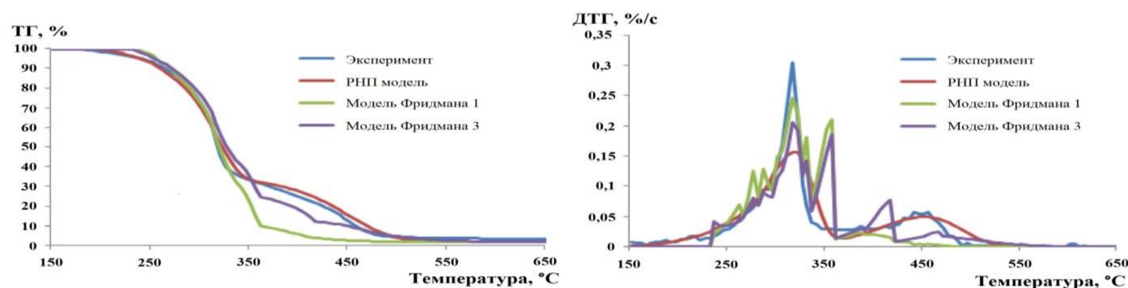


Рисунок 2.16 – Экспериментальные (синяя) и смоделированные по дифференциально изоконверсионному методу с использование моделей $f(\alpha)=1-\alpha$ (зеленая) и $f(\alpha)=1{,}5(1-\alpha)^{2/3}/(1-(1-\alpha)^{1/3})$ (фиолетовая), и по РНП модели (красная) кривые ТГ (левый график) и ДТГ (правый график) для образцов сосны в воздушной среде

Если реконструированные кривые потери массы, построенные с использованием трех описанных выше моделей, соответствуют экспериментальной, то кривые, полученные с помощью дифференциально-изоконверсионного метода имеют большие погрешности. Кроме того, как уже было сказано, использование одноступенчатой модели не дает правильного описания процесса термического разложения образцов сосны в воздухе. Использование многоступенчатого метода не производилось в виду очень сложных математических расчетов, которые базируются на введение в систему дифференциальных уравнений третьего и четвертого порядков, как в РНП модели, но в отличие от нее возможность решения полученной системы уравнений отсутствовала.

Применение дифференциально изоконверсионного метода для образцов чистой целлюлозы при ее терморазложении в среде азота, позволяет получить довольно достоверные значения, особенно при использовании функции трехмерной диффузии. Однако РНП модель, учитывающая содержание органических компонентов в биотопливе, дает более достоверные результаты моделирования в любом случае. Она также позволяет получить достоверные результаты моделирования при изотермических условиях.

В разделе 2.2.6 диссертационной работы описано моделирование процесса термического разложения биомассы при изотермических условиях с помощью РНП модели, представлены значения энергии активации и предэкспоненциального фактора для трех органических компонентов стволовой ели при моделировании процесса изотермического разложения в инертной и воздушных средах.

Разработана и предложена новая кинетическая модель – Расширенная Независимая Параллельная модель, оптимально описывающая процесс термического разложения и горения древесного биотоплива, учитывающая процесс термолиза каждого составляющего органического компонента, входящего в состав древесного биотоплива.

2.3 Исследование газовых компонентов и твердых частиц, образующихся в процессе термического разложения и горения биотоплив

Целью данного раздела является изучение газовых компонентов и твердых частиц (*PM*), выделяющихся в процессе термического разложения и горения гидролизного лигнина в реакторе с неподвижным слоем. Сравнение результатов, полученных для гидролизного лигнина, с данными экспериментов, выполненных при тех же режимных параметрах, с наиболее широко распространенным древесным топливом хвойной породы – елью, а также с органическими компонентами древесины – целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином.

На решетку реактора с неподвижным слоем помещался с использованием специального мерного инструмента образец биотоплива массой 250 г. Образец нагревался до 550 °C при скорости нагрева 5 °C/мин, а затем находился в среде искусственно созданного воздуха при постоянной температуре в течение 1 часа. Расход воздуха через реактор составлял 200 нормальных л/час. Осуществление непрерывных замеров было возможно благодаря анализатору газовых компонентов марки AnapolEU 5000, позволяющему определять содержание CO, CO_2, O_2 и общее количество углеводородов.

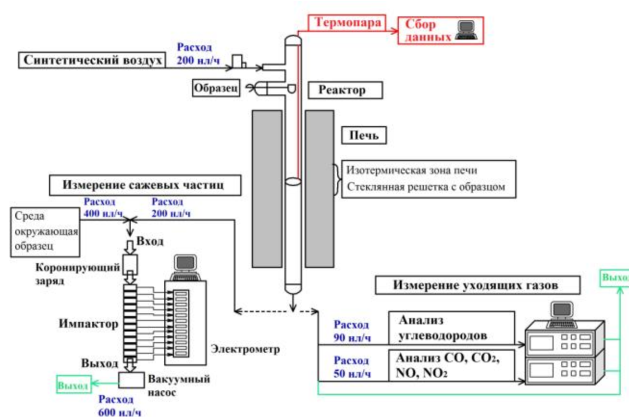


Рисунок 2.17 – Схема экспериментальной установки для определения газовых компонентов и твердых частиц, образующихся в процессе термического разложения и горения

Для определения дисперсного состава твердых частиц газовый поток на выходе из реактора направляли в электрический импактор низкого давления (ЭИНД) производства фирмы «Dekati» (Финляндия). Аэрозоль поступал в зарядное устройство, в котором частицы получали определенный уровень заряда. Затем частицы попадали в каскад импактора, состоящего из 12 ступеней, и классифицирующего аэрозоли по 12 размерам фракции (от 7 нм до 10 мкм) в соответствии с их инерцией и, следовательно, с их аэродинамическим диаметром.

С помощью синхронного термоанализатора TA Q500 в ходе экспериментов был исследован гидролизный лигнин. Эксперименты проводились в воздушной и инертной средах в условиях динамического нагрева (рис. 2.18, 2.19 диссертационной работы). Результаты термогравиметрии были использованы для анализов процессов,

происходящих с гидролизным лигнином при термическом воздействии. Кривые, характеризующие изменение массы исследуемых образцов, представлены, начиная с температуры 120 °С, когда завершается процесс удаления физико-механической и физико-химической влаги. Основной диапазон температур, при котором происходит выделение большей части летучих компонентов, находится в пределах от 275 до 470 °С, с максимальной скоростью потери массы – 347 °С (рис. 2.18 диссертационной работы). В отличие от гемицеллюлозы, целлюлоза и лигнин разлагаются при больших температурах и, таким образом, являются более термоустойчивыми. Целлюлоза распадается в диапазоне от 280 до 370 °С с максимумом скорости термического разложения – 335 °С, лигнин – от 200 до 540 °С, максимум – 420 °С. Гемицеллюлоза начинает распадаться раньше, начиная с температуры 190 °С. Основное ее разложение происходит при температурах 220-280 °С с максимумом скорости распада при 240 °С.

Информация о выделяющихся газовых компонентах, таких как угарный и углекислый газ, углеводородам, в процессе термического разложения ели и гидролизного лигнина представлены на рисунках 2.20 и 2.21. По графикам заметно, что при 200 °С для рассматриваемых образцов начинается термическое разложение органических веществ. Активной фазе горения коксового остатка, а также окончанию процесса выхода летучих компонентов соответствует пик графика на рисунке 2.20. Этот пик характеризует максимум выделения газовых компонентов.

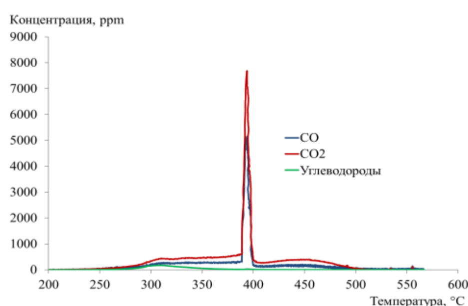


Рисунок 2.20 – Газовые компоненты, образующиеся в процессе термического разложения и горения ели

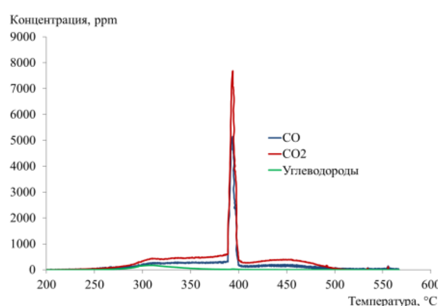


Рисунок 2.21 – Газовые компоненты, образующиеся в процессе термического разложения и горения гидролизного лигнина

Помимо этого, были выполнены эксперименты с использованием целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, позволяющие в деталях понять, какие изменения и какие процессы происходят с древесным топливом при его термическом разложении. В результате экспериментов было определено количество выделяющихся твердых и газообразных компонентов. Результаты измерений количества выделяющегося углекислого газа при горении различных видов древесного топлива и органических компонентов представлены на рисунке 2.22.

Таблица 1.16 – Количество частиц, выделяющихся в процессе термического разложения и горения ели, гидролизного лигнина и органических компонентов древесины при среднем расходе газовой фазы 340 нл/ч

Материал	Общее количество частиц, частиц/см^3	Процентное содержание частиц разных групп, %		
	*PM*2.5	*PM* 0.1	*PM* 0.1-1	*PM* 1-2.5
Ель	$2.4 \cdot 10^7$	95.87	4.10	0.03
Гидролизный лигнин	$2.6 \cdot 10^7$	96.50	3.40	0.10
Целлюлоза	$1.7 \cdot 10^8$	96.70	3.20	0.10
Гемицеллюлоза	$4.6 \cdot 10^7$	95.50	4.10	0.40
Лигнин	$2.1 \cdot 10^8$	96.9	2.9	0.2

В результате исследования в реакторе с неподвижным слоем процессов термического разложения гидролизного лигнина, в ходе которых происходит выделение твердых частиц и газовых компонентов, можно сделать вывод, что в основном образуются твердые частицы размером РМ 0,1, что отмечено в таблице 1.16 (95-97% от общего содержания). Таким образом, конструкции топочных устройств котельных агрегатов, работающих на древесном биотопливе, должны обеспечивать выгорание частиц РМ 0,1.

Подводя итоги данного раздела, в котором были представлены исследования процессов термического разложения и горения древесного топлива в реакторе с неподвижным слоем, можно сказать, что полученная информация о выделяющихся твердых и газообразных компонентах в процессе термического разложения может иметь практическое применение при анализе работы котлоагрегатов и протекающих в их топочных камерах процессов.

2.4 Исследование процесса торрефикации древесины ели

Торрефикация – процесс «мягкого пиролиза», при котором биотопливо нагревается без доступа кислорода при низких скоростях нагрева до температур 250-300 °С и проходит изотермическую выдержку. Результатом данного процесса является получение биоугля с улучшенными химическими и физическими свойствами.

В данном разделе представлены результаты исследования процесса торрефикации древесного топлива на примере древесины ели.

Микроскопическое исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе *Vega* 3 *Tescan*, напыление Pt/Au, 80/20.

В результате экспериментов было получено, что при торрефикации образцов ели значительно увеличивается показатели удельной теплоты сгорания у торрефицированных образцов, причем, с увеличением температуры торрефикации этот показатель увеличивается еще больше. Также торрефицированные образцы при увеличении температуры торрефикации содержат меньше кислорода и водорода.

Таблица 1.17 – Некоторые результаты процесса изотермической торрефикации

Температура торрефикации, °C	Начальная масса образца, мг	Конечная масса образца, мг	Выход торрефиката от начальной массы, %	Низшая теплота сгорания, Дж/г
300	300	67	22.33	24174
275	300	163	54.33	20472
250	300	197	65.67	18824

Для исходного образца ели хорошо просматривается период сушки. У торрефицированных образцов влага практически отсутствует, поэтому данный период на термограмме не наблюдается (рис. 2.25). Результаты экспериментов показали, что основная потеря массы происходит в диапазоне температур 250–450 °C, что связано с разложением основных органических компонентов, выходом и горением летучих веществ, а также выгоранием коксового остатка. При этом, чем выше температура торрефикации, тем при более высоких температурах у биоуглей начинается выход оставшейся части летучих веществ и их воспламенение. Таким образом, характер происходящих термических процессов приближается к закономерностям, имеющим место для углей. Для биоугля, полученного при температуре 300 °C, термическое разложение оставшейся части лигнина определяет интенсивность выхода летучих веществ и условия их воспламенения. С уменьшением температуры торрефикации на процесс воспламенения биоугля, в дополнении к лигнину, оказывает влияние и содержание целлюлозы.

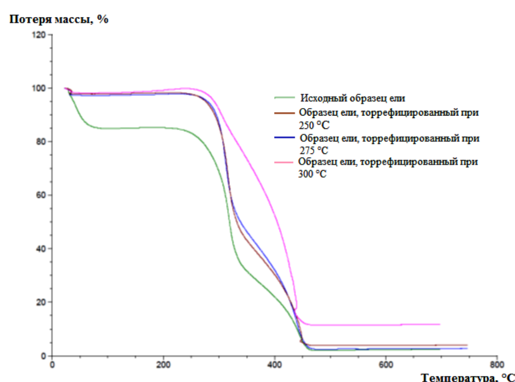


Рисунок 2.25 – Термогравиметрические кривые для стволовой ели и биоугля, полученного из нее при температурах торрефикации 250, 275 и 300 °C (воздушная среда).

Достаточно очевидно, что при термическом разложении исходного, неторрефицированного образца ели количество образующегося коксового остатка наименьшее по сравнению с торрефицированными образцами. При увеличении температуры, при которой образец торрефицировался, увеличивается и количество коксового остатка.

Процесс термического разложения биомассы сопровождается реструктуризацией волокнистой и пористой структуры образца. Для оценки и сравнительного анализа изменений микроструктуры в процессе торрефикации ели были проведены микроскопические исследования с помощью электронной микроскопии образов с временем выдержки 30 минут при температуре 250, 275,

300 °С и с временем выдержки 360 минут при температуре 250 °С. Уже при увеличении 1000:1 видны (рис. 2.29) значительные структурные изменения в состоянии древесных клеток ели под действием температуры.

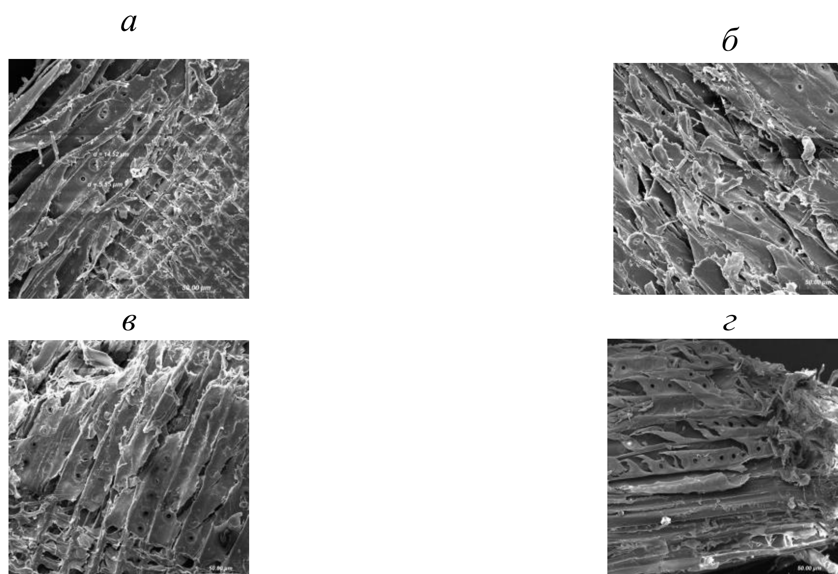


Рисунок 2.29 – Микроскопическое исследование образцов ели после торрефикации с временем выдержки 30 минут при температурах 250 (*а*), 275 (*б*), 300 °С (*в*) и с временем выдержки 360 минут при температуре 250 °С (*г*)

Индикаторами происходящих изменений являются, прежде всего, состояние трахеид – древесных клеток, как основных элементов древесины хвойных пород. В исходном состоянии, это вытянутые веретенообразные структуры шириной порядка 30 мкм с цепочкой окаймленных пор диаметром около 15 мкм, диаметр отверстия – порядка 4-5 мкм. Из сравнения изображений (рис. 2.30, *а*-*г*) можно сделать вывод о разрушении трахеид при повышении температуры.

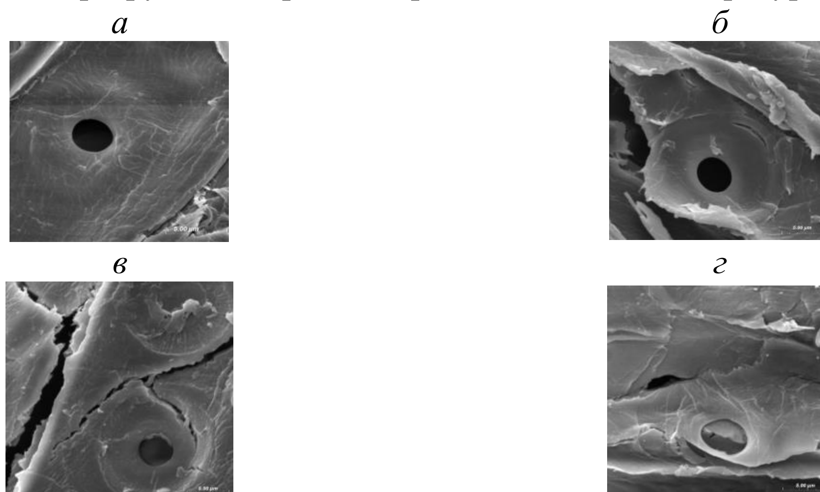


Рисунок 2.30 – Динамика трещинообразования в биоугле в процессе торрефикации образцов ели с увеличением температуры и времени выдержки: 30 минут при температурах 250 (*а*), 275 (*б*) , 300 °С (*в*) и 360 минут при температуре 250 °С (*г*)

Исследован процесс торрефикации древесины ели в реакторе с неподвижным слоем в среде азота при разных температурных условиях и времени выдержки.

Определен массовый и энергетический выход биоугля, показано, что значение удельной теплоты сгорания биоугля увеличивается с повышением температуры торрефикации.

Термогравиметрические исследования при динамическом нагреве древесины ели и продуктов ее торрефикации в среде воздуха и азота позволили определить температурные диапазоны процессов термического разложения органических компонентов биомассы, выхода и горения летучих веществ, а также выгорания коксового остатка. Показано, что у торрефицированных образцов ели терморазложение начинается при более высоких температурах по сравнению с исходной биомассой, так как в результате процесса торрефикации происходит не только испарение влаги, но и частичный выход летучих веществ.

При проведении микроскопических исследований индикаторами, происходящих структурных изменений, является состояние трахеид, как основных элементов древесины хвойных пород. Для качественного и полуколичественного анализа, происходящих морфологических изменений, предложена методика измерений типичных термических повреждений в области окаймленных пор трахеид, предполагающая определение ширины, образовавшихся трещин-пор, и их удаленности от отверстия поры.

3 Исследование процесса термического разложения торфа

Торф имеет много экономических и экологических преимуществ, таких как низкое содержание серы и золы, минимальное содержание ртути, а его низшая теплота сгорания на горючую массу близка к бурому углю. Следует отметить, что торф является более дешевым видом топлива, по сравнению с мазутом и природным газом, его цена сопоставима с древесными биотопливами.

Целью данного раздела является исследование термического разложения торфа в реакторе скоростного нагрева при условиях, характерных для низкотемпературных топочных камер промышленных теплогенерирующих установок, и последующее изучение горения торфяного биоугля на синхронном термоанализаторе при динамическом нагреве.

Схема реактора скоростного нагрева, разработанного в лаборатории управления рисками и защиты окружающей среды (Университет Верхнего Эльзаса), совместно с учеными Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, представлена на рисунке 3.1. Он состоит из трех основных частей: это система подачи топлива, зона реакции и система сбора продуктов термического разложения и горения. Реакционная зона выполнена из алюминиево-кремниевой трубы с внутренним диаметром 70 и внешним – 80 мм. Она нагревается с помощью электрической печи фирмы Nabertherm RHTV 80/1000/17s и состоит из 5 зон нагрева с суммарной длиной 1 м. Максимальная мощность печи и температура нагрева составляют соответственно 17.1 кВт и 1600 °С. Эксперименты с торфом проводились при температуре 800 °С, при различной продолжительности пребывания в реакторе. Время пребывания регулировалось путем изменения высоты реакционной зоны реактора. Размер частиц торфа, вводимых в реактор, составлял 0.20–0.25 мм. Методика расчета скорости нагрева топливных частиц подробно изложена в диссертационной работе, при проведении данных исследований она составляла от 10^4 до 10^5 °С/с.

Термогравиметрический (ТГ) анализ проводился в синхронном термоанализаторе компании TA Instruments Q500 device. Испытуемые

образцы торфа массой около 10 мг помещались в алюминиевые тигли и нагревались до 700 °С при постоянной скорости нагрева 5 °С/мин в воздушной и инертной средах. Образцы биоугля, собранные в процессе изучения пиролиза частиц торфа в реакторе скоростного нагрева, исследовались только в воздушной среде. ТГ и дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) кривые записывались в течение всего процесса нагрева.

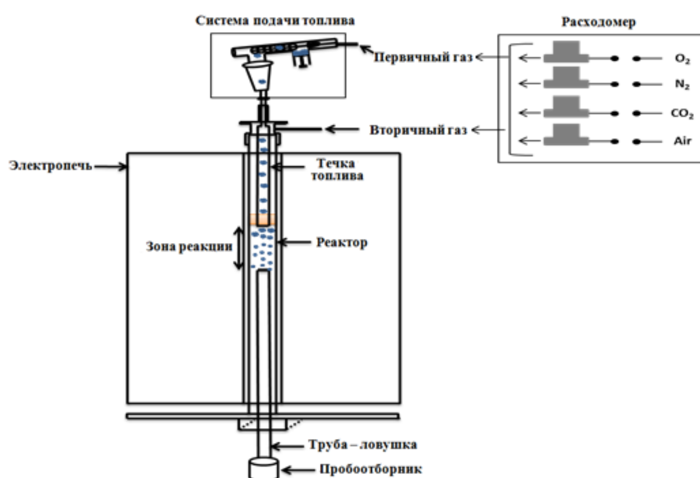


Рисунок 3.1 – Реактор скоростного нагрева

Система подачи топлива, состоящая из шприца, насоса и вращающейся щетки, расположена над верхней частью печи, и обеспечивает равномерную подачу мелкоразмолотого топлива с массовым расходом от 1 до 20 г/час в течку, внутренний диаметр которой составляет 8 мм, а наружный – 18 мм. Для исключения термических воздействий на частицы торфа, до их поступления в реакционную камеру, течка оборудована системой водяного охлаждения.

Величина реакционной зоны, через которую пролетают частицы при их падении, определяется расстоянием от выходного сечения течки до входного участка трубы-ловушки пробоотборника, расположенного в нижней части реакционной камеры. Высота расположения трубы-ловушки регулируется, она имеет внутренний диаметр 16 мм, а наружный 30 мм и оснащена системой водяного охлаждения. При проведении экспериментов высота реакционной зоны изменялась в диапазоне от 17 до 40 см при температуре нагрева 800 °С. Данная температура была выбрана исходя из двух соображений:

– она обеспечивает практически полный выход летучих веществ за сравнительно короткий промежуток времени и возможность детального описания данного процесса,

– она характерна для многих зон промышленных установок, в которых реализованы низкотемпературные технологии сжигания топлив.

Биоуголь торфяного топлива при проведении эксперимента попадает в коллектор сбора твердых продуктов реакции, который находится в нижней части трубы-ловушки. Быстрое охлаждение продуктов, поступающих в пробоотборник, позволяет избежать последующих реакций. Вертикальное расположение трубы-ловушки пробоотборника позволяет упростить изменение высоты реакционной камеры и соответственно времени пребывания топливных частиц в зоне высоких

температур при обеспечении их равномерного распределения по сечению реактора. Собранные образцы биоугля исследовались в синхронном термоанализаторе.

Степень выхода летучих веществ от времени пребывания частиц торфа в реакционной камере, заполненной азотом, представлена на рисунке 3.3. При определении времени пребывания частиц торфа в реакционной камере в зависимости от ее высоты использовались математические зависимости, полученные в работе. Таким образом, ось абсцисс рисунка 3.3 характеризует время пребывания частиц торфа в реакционной зоне, при изменении ее высоты от 17 до 40 см.

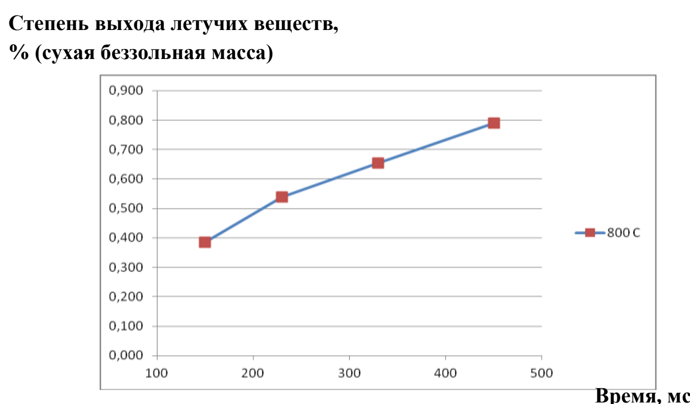


Рисунок 3.3 – Степень выхода летучих веществ из частиц торфа в зависимости от времени пребывания в реакторе скоростного нагрева

Зависимость степени выхода летучих веществ из частиц торфа от времени пребывания в реакторе скоростного нагрева может быть описана уравнением: $y = -0{,}000002x^2 + 0{,}0023x + 0{,}0767$.

Как показали эксперименты, степень выхода летучих веществ в среде азота возрастает с увеличением времени пребывания частиц торфа в реакционной зоне установки. Для заданного времени пребывания частиц торфа в реакторе степень выхода летучих веществ возрастает с увеличением температуры. Практически полный выход летучих веществ достигается для торфяного топлива с начальным размером частиц 0.20–0.25 мм при времени пребывания в реакционной камере 450 мс. Это значение достигается при высоте реакционной камеры 40 см. Максимальная степень выхода летучих веществ для торфа Мезенского месторождения составила около 79 % (на сухую беззольную массу).

4 Исследование гидролизного лигнина

Гидролизный лигнин является побочным продуктом технологического цикла производства топлива и химикатов с применением перколяции (процесс Шоллера) или низкотемпературного (процесс Бергиуса) гидролиза дерева. Установки для гидролиза древесины использовались в основном в бывшем СССР, Болгарии, Китае и Корее. Все эти заводы производили значительные количества гидролизного лигнина – до 1,5 миллиона тонн в год. Избыток складировался на свалках лигнина возле гидролизных заводов, что приводило к пожарам и серьезному загрязнению окружающей среды. В настоящее время крупнейшие свалки лигнина находятся в России: Онега, Сегежа, Архангельск, Сыктывкар, Киров, Губаха, Лобва, Ивдель, Мантурово и др. Эти свалки аккумулируют в общей сложности 30 миллионов тонн гидролизного лигнина. Кроме того, в Белоруссии (Бобринск и Речица) накоплено около 3 миллионов тонн, в Украине – 2-3 миллиона тонн. Меньшие количества накоплены в Молдове, Узбекистане и Казахстане.

Целью данной главы является изучение процесса термического разложения и горения гидролизного лигнина, сравнение экспериментальных данных и данных моделирования, которые описывают выход летучих веществ при различных температурных диапазонах для данного топлива.

В главе приведены теплотехнический анализ, элементный анализ и минеральные элементы, присутствующие в гидролизном лигнине.

Эксперименты с гидролизным лигнином проводились при температуре 700, 800, 900 и 1000 °C, при различной продолжительности пребывания в реакторе. Время пребывания регулировалось путем изменения высоты реакционной зоны реактора. Размер частиц гидролизного лигнина, вводимых в реактор, составлял 0.20–0.25 мм. Методика расчета скорости нагрева топливных частиц подробно изложена в диссертационной работе, при проведении данных исследований она составляла от 10^4 до 10^5 °C/с.

Температуры, используемые для исследования пиролиза гидролизного лигнина, составляют 700, 800, 900 и 1000 ° C. В разделе 4.2.1 представлены также термогравиметрические и дифференциально-термогравиметрические кривые изначальных образцов гидролизного лигнина.

Степень выхода летучих веществ в зависимости от времени пребывания топливных частиц в реакторе скоростного нагрева при пиролизе в среде азота представлена на рисунке 4.2 и описаны уравнениями:

700 °C: $y = -0{,}0006x^2 + 0{,}0626x - 0{,}7927$;

800 °C: $y = -0{,}001x^2 + 0{,}0767x - 0{,}6481$;

900 °C: $y = -0{,}0002x^2 + 0{,}0216x + 0{,}3094$;

1000 °C: $y = -0{,}0019x^2 + 0{,}112x - 0{,}7747$.

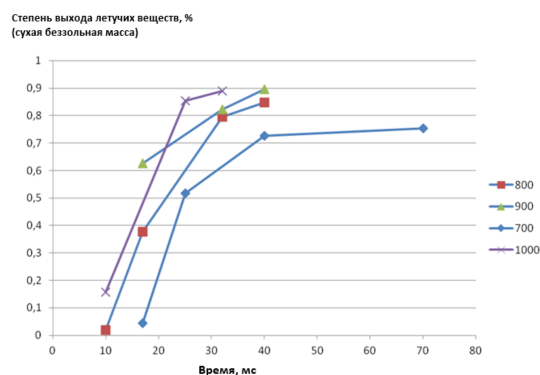


Рисунок 4.2 – Степень выхода летучих веществ в зависимости от времени пребывания топливных частиц в реакторе скоростного нагрева при пиролизе в среде азота

Эксперименты показали, что степень выхода летучих веществ в среде азота для каждой температуры возрастает с увеличением времени пребывания частиц гидролизного лигнина в реакционной зоне установки и затем достигает максимального значения. Для заданного времени пребывания частиц гидролизного лигнина в реакторе степень выхода летучих веществ возрастает с увеличением температуры. Время пребывания, необходимое для получения максимального выхода летучих веществ, уменьшается с температурой. Кроме того, максимальный выход летучих веществ увеличивается с температурой.

Максимальная степень выхода летучих веществ от изначального содержания составляет около 90 % и достигается при температурах 900 и 1000 °С. Для более низких температур степень выхода летучих веществ изменяется в более широком временном диапазоне пребывания топливных частиц в реакторе скоростного нагрева и достигает своего максимума в 75 % от изначального содержания летучих веществ в исходном топливе. Максимальный выход летучих веществ достигается быстрее при меньших высотах реакционной камеры для более высоких температур (30 см для 1000 °С и 40 см для 900 °С). При температуре 700 °С степень выхода летучих веществ продолжает увеличиваться при высотах реакционной камеры от 40 до 70 см и не достигает своего максимума. Чтобы получить максимальную степень выхода летучих веществ, необходимо увеличить высоту реакционной камеры. К сожалению, это невозможно в настоящей экспериментальной установке, поскольку частицы, таким образом, покидают изотермическую область реактора.

Гидролизный лигнин показал большую степень выхода летучих веществ по сравнению древесной биомассой и имеет большой потенциал его энергетического использования.

4.3 Исследование процесса торрефикации гидролизного лигнина

В текущей главе описан процесс торрефикации образцов гидролизного лигнина в среде азота при трех изотермических температурах в течение 30 минут и 6 часов. Во время торрефикации материал нагревают до 250-300 °С при скоростях нагрева (менее 50 °С/мин) в инертной атмосфере, затем оставляют при выбранной изотермической температуре в течение нескольких часов.

Торрефикация – это технология, позволяющая удалить влагу и легкие органические летучие соединения и получить гидрофобное твердое топливо с повышенной удельной теплотой сгорания.

В данном разделе проведено исследование влияния торрефикации, проводимой в реакторе с неподвижным слоем в инертной среде при различных изотермических температурах (250, 275, 300 °С) и разной продолжительности (30 минут или 6 часов), на образцы гидролизного лигнина.

Доля углерода увеличивается в процессе торрефикации. Концентрация кислорода незначительно уменьшается. Поскольку доли азота и серы очень малы, соответствующие значения не представлены в таблице 3.4. Концентрация азота остается практически постоянной и ее значения близки к 0,2 – 0,3 % для всех образцов, а концентрация серы находится ниже предела обнаружения (<0,1 %). Атомные отношения H/C и O/C, приведенные в таблице 3.4, были рассчитаны в соответствии с классификацией биомасс Ван Кревелена. Влияние на элементный состав образцов продолжительности процесса торрефикации при различных температурах представлено на рис. 3.5. Согласно Ван Кревелену, значения отношений H/C и O/C для сырого гидролизного лигнина, равные 1,32 и 0,42 соответственно, характеризуют природный материал, содержащий в основном лигнин. На рисунке 3.5 видно, что отношения H/C и O/C уменьшаются вместе с увеличением продолжительности торрефикации. Это означает, что содержание углерода в торрефицированных образцах значительно увеличивается с температурой и временем. Эти тенденции ранее наблюдались для некоторых видов древесины и лигноцеллюлозных материалов в том же диапазоне температур торрефикации.

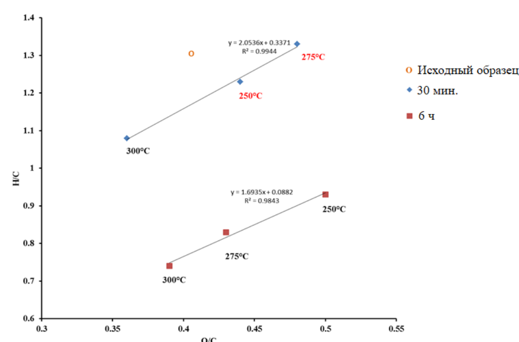


Рисунок 4.5 – Состав образца в зависимости от продолжительности процесса торрефикации при различных температурах (диаграмма Ван Кревлена)

Низшая теплота сгорания исходного образца равна 21,1 МДж·кг$^{-1}$. С увеличением степени торрефикации гидролизного лигнина удельная теплота сгорания получаемого биоугля повышается. Как уже было отмечено, содержание кислорода и водорода в торрефицированном топливе уменьшается из-за выхода летучих веществ при увеличении температуры торрефикации. Увеличение продолжительности торрефикации в основном влияет на теплотехнические характеристики: увеличивается количество связанного углерода, и уменьшается доля летучих веществ, как показано в таблице 3.4. Биохимический анализ показал, что лигниновый полимер является основным компонентом ГЛ и составляет приблизительно 2/3 материала. Гемицеллюлоза в основном присутствует в виде следов и её доля от общей массы близка к 2 %, а целлюлоза представлена сахарными полимерами. Гидролизный лигнин содержит лёгкие молекулы, такие как вода, диоксид углерода, метанол, фурфурол, формальдегид, уксусная и муравьиная кислоты, вследствие чего торрефикация протекает с потерей этих летучих молекул.

Образцы гидролизного лигнина массой около 350 мг подвергались торрефикации в реакторе с неподвижным слоем при изотермических температурах (250, 275 и 300 ° С) в течение 30 минут или 6 часов в среде азота.

Схема реактора приведена ниже.

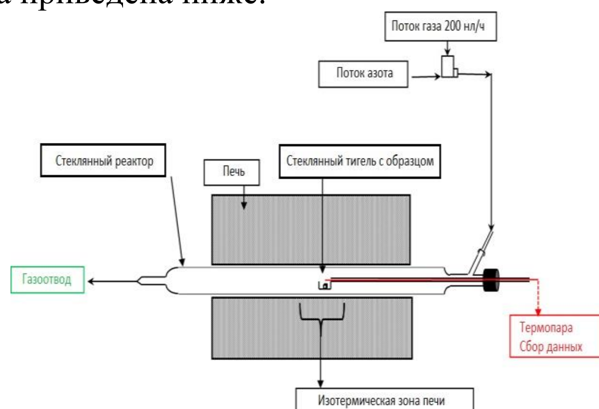


Рисунок 3.6 – реактор неподвижного слоя горизонтального типа.

Степень торрефикации и массовые доли неторрефицированных и торрефицированных образцов представлены в таблице 3.5.

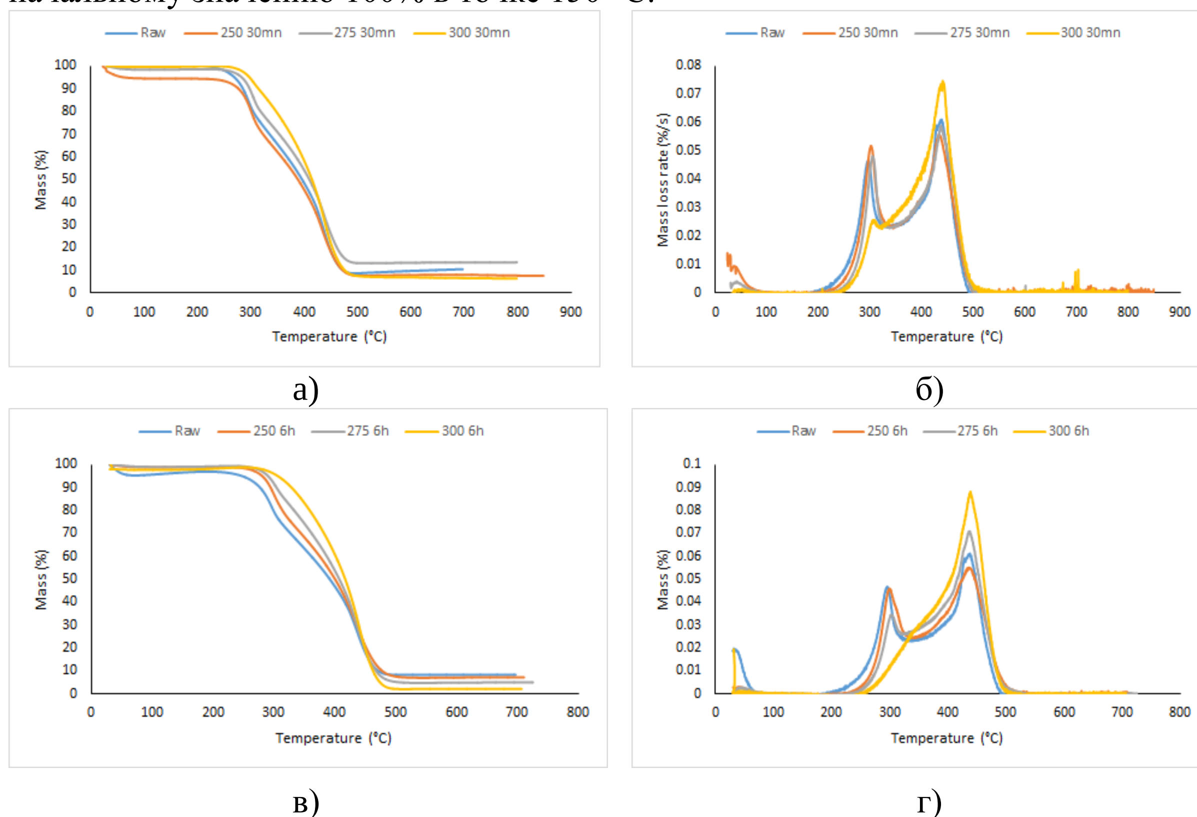
Таблица 3.5 – Степень торрефикации образцов гидролизного лигнина.

Температура (°C)	Начальная масса (мг)	Конечная масса (мг)	Степень торрефикации (%)	τ_C (%)	τ_E[a] %
250 (30 min)	361.6	306.3	15.3	87.1	93.7
275 (30 min)	328.7	271.3	17.0	84.8	92.2
300 (30 min)	327.4	239.7	26.8	75.5	81.9
250 (6h)	372.9	310.5	16.7	86.3	92.6
275 (6h)	366.2	269.5	26.4	75.8	88.6
300 (6h)	371.1	224.7	39.5	62.6	81.5

[a]энергетический выход

4.3.3 Термогравиметрический анализ анализ неторрефицированного и торрефицированного гидролизного лигнина.

Термогравиметрические эксперименты были проведены на неторрефицированных и торрефицированных (в течение 30 минут или 6 часов) образцах ГЛ в потоке синтетического (80% N_2, 20% O_2) воздуха. Для каждого образца скорость нагрева равна 5 °C/мин. Характеристики кривых потери массы и скорости потери массы анализировались и сравнивались. Кривые потери массы и скорости потери массы образцов представлены на рисунке 4.6. Для того чтобы сравнить четыре образца, их массы были приняты в процентах и приведены к начальному значению 100% в точке 150 °C.



а) б)

в) г)

Рисунок 4.6 – Кривые потери массы и скорости потери массы для неторрефицированных и торрефицированных (при изотермических температурах 250, 275 и 300 ° C и в течение 30 минут а) и б) или в течение 6 часов в и г))

образцов ГЛ, исследуемых в термоанализаторе в воздушной среде и при скорости нагрева 5 °С/мин.

Проходящая до 150 °С фаза испарения влаги торрефицированных в течение 30 минут образцов приводит к небольшим потерям массы. В случае торрефикации образцов при 275 и 300 °С эта стадия приводит к потере массы менее 1,5 %. Для образцов неторрефицированного и торрефицированного ГЛ при температуре 250 °С потери массы, связанные с испарением влаги, немного выше и составляют приблизительно 4,4 и 5,5 % соответственно. Что касается образцов торрефицируемых в течение 6 часов, стадия испарения влаги также приводит к небольшим потерям массы (1–2 %). Для всех образцов потери основной массы происходят в диапазоне 150–650 °С из-за разложения органических компонентов, выделения и сгорания летучих веществ и, наконец, сгорания коксового остатка. Таким образом, кривые представлены в диапазоне температур 150–750 °С, то есть после испарения влаги и до того момента, когда масса образца остается почти постоянной (650 ° С).

Для необработанного образца и для образцов, торрефицированных при 250 или 275 °С, в области температур 150–550 °С появляются два отчетливых пика. Для каждого образца пик, который появляется в интервале температур 150–350 °С, в основном соответствует термическому разложению органических соединений в процессе выхода летучих веществ. Пик, который появляется в интервале температур 350–550 °С, соответствует процессу горения коксового остатка. В случае торрефицированных образцов при изотермической температуре 300 °С первый пик почти полностью исчезает и выглядит больше, как плечо, что, безусловно, означает, что значительная часть летучих компонентов была выделена в процессе торрефикации, особенно когда продолжительность торрефикации составляла 6 ч.

Для сравнения морфологических изменений микроструктуры в процессе торрефикации были проведены исследования с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Vega Tescan 3 Sem, напыление Pt/Au, 80/20. РЭМ-исследования проводились для неторрефицированных и торрефицированных образцов, детально описано в диссертационной работе.

В диссертационной работе детально описано также кинетическое исследование гидролизного лигнина. Значения кинетических параметров различных образцов были определены с использованием РНП модели. Значения энергии активации возрастают с увеличением изотермической температуры. Морфологические исследования с помощью электронного микроскопа для неторрефицированных и торрефицированных образцов демонстрируют изменения, возникающие в процессе торрефикации при различных изотермических температурах на поверхности образцов. Поры расширяются, а структура образца постепенно разрушается в окружении пор при повышении изотермической температуры.

5 Анализ эффективности энергетического использования древесного топлива в котлоагрегатах среднего давления

Для определения эффективности работы котлоагрегатов КМ-75-40 и «Тампелла-Карлсон» было проведено их энергетическое обследование при сжигании биотоплива, состоящего из коры, некондиционной щепы и опилок. Газовые горелки были отключены. Сжигаемая топливная смесь имела высокую степень неоднородности гранулометрического состава (средний коэффициент

полидисперсности n = 0.55; а коэффициент, характеризующий крупность состава b = $4.46 \cdot 10^{-3}$). Влажность древесного топлива имела умеренные значения (табл. 5.1). Паропроизводительность котлов составляла 54–80% от номинальной (табл. 5.1).

Результаты балансовых опытов показали, что конструкция и техническое состояние котлоагрегатов, а также систем их автоматического регулирования не обеспечивают требуемую полноту выгорания горючих компонентов топлива и приемлемые экологические показатели. Так концентрации оксида углерода в уходящих газах составляли 3366-9790 мг/нм^3 при K_{O2} = 6 %, большие значения данного диапазона соответствуют котлу КМ-75-40. Содержание горючих веществ в летучей золе 49.7-77.8 %, большие значения соответствуют котлу «Тампелла-Карлсон».

Исследования гранулометрического состава очаговых остатков показали, что летучая зола, отобранная из-под мокропруткового золоуловителя МП-ВТИ котла КМ-75-40, имеет более высокую степень полидисперсности гранулометрического состава (n = 0.567) и более тонкодисперсный состав (b = 0.0547). При этом в ней доминируют частицы с размером менее 125 мкм, массовая доля которых превышает 65 %.

Летучая зола, отобранная из-под батарейного циклона котла «Тампелла-Карлсон», имела следующие характеристики: n = 0.823 и b = 0.00501, массовая доля частиц с размером менее 125 мкм составляла около 23 %. Данный гранулометрический состав летучей золы косвенно свидетельствует о более высокой степени улавливания золоочистного оборудования котлоагрегата КМ-75-40.

Таблица 5.1 – Некоторые результаты испытаний котлоагрегатов

Наименование величины	Обозначение, размерность	Тампелла-Карлсон	КМ-75-40
Паропроизводительность	D, т/ч	23,9	40,5
Рабочее давление перегретого пара	$P_{п.п}$, МПа	3,55	3,65
Температура перегретого пара	$t_{п.п}$, °С	419,0	447,0
Температура питательной воды	$t_{п.в}$, °С	135,0	141,0
Рабочее давление питательной воды	$P_{п.в}$, МПа	5,70	5,80
Влажность топлива	W_t^r, %	56,65	56,65
Зольность топлива	Ar, %	0,56	0,56
Теплота сгорания	Q^r_i, МДж/кг	7,002	7,002
Температура воздуха после воздухоподогревателя	$t_{г.в}$, °С	262,0	401,0
Температура газов до и после золоуловителя	$\vartheta_{зу}/\vartheta_{зу}'$, °С	274/209	223/152
Избыток воздуха в уходящих газах	$\alpha_{ух}$	1,72	2,12
Потери тепла: с уходящими газами	q_2, %	22,57	21,13
с химнедожогом	q_3, %	1,44	4,28
с мехнедожогом	q_4, %	3,12	1,39
в окружающую среду	q_5, %	1,43	1,43
КПД котла брутто	$\eta_{бр}$, %	71,40	71,74
Полный расход древесного топлива	В, т/ч	12,89	22,026
Разрежение в топке	$S_т$, Па	10	4
Эмиссия NO_x	$Э_{NOx}$, мг/ МДж	66	73
Эмиссия СО	$Э_{CO}$, мг/ МДж	1488	3372

Выводы и рекомендации

В результате энергетического обследования котлоагрегатов КМ-75-40 и «Тампелла-Карлсон» было выяснено, что их конструкция и техническое состояние не обеспечивают эффективную работу и приемлемые экологические показатели. Первоочередными мероприятиями для повышения эффективности их работы являются: оптимизация воздушного режима топочных камер, предполагающая снижение расхода первичного воздуха под колосниковые решетки и уменьшение расхода вторичного воздуха через газовые горелки, а также уплотнение элементов котлов с целью снижение присосов и перетёк воздуха до нормативных значений.

Учитывая, что установленные котлоагрегаты, отработав более 50 лет, физически и морально устарели, необходимо запланировать их замену на современные теплогенерирующие установки, в топочных камерах которых реализованы низкоэмиссионные схемы сжигания кородревесного топлива. До замены устаревших котлоагрегатов целесообразно модернизировать их газоочистные установки, обеспечив отделение из летучей золы фракции с размером частиц 250 мкм и более с целью последующего их использования как дешевого углеродного сорбента среднего качества для очистки сточных вод и уходящих газов промпредприятий. Данное направление по эксплуатации физически изношенных котлоагрегатов, как энерготехнологических установок, является достаточно перспективным для продления их жизненного цикла, так как наряду с выработкой энергии позволяет получить углеродный сорбент и золу для повышения плодородия почвы.

6 Анализ эффективности сжигания природного газа в котлоагрегатах высокого давления в сравнении с древесным топливом

На ТЭС-1 Котласского ЦБК котлоагрегаты БКЗ-160-100Ф и БКЗ-210-140Ф обеспечивали сжигание каменных углей Печорского бассейна. Однако в результате модернизации системы газоснабжения и систем управления котлами они стали преимущественно работать на природном газе. Подробные характеристики котлоагрегатов представлены в публикации автора [30].

Необходимо отметить, что обследованные котлы имеют горелочные устройства разных типов. Котлоагрегат БКЗ-210-140Ф оборудован шестью лопаточно-улиточными горелками, расположенными встречно на боковых стенах по треугольнику с вершиной вниз. При этом оси горелок верхнего яруса наклонены вниз под углом 9^{o}. Газовая часть горелок состоит из кольцевого коллектора и 16 газораздающих трубок, расположенных по наружной образующей канала аэросмеси.

Анализ конструктивных особенностей горелочных устройств, обследованных котлов, показал, что они обладают значительным резервом для снижения эмиссий NO_x. Одним из эффективных методов является двухступенчатое сжигание, когда на первой стадии процесса горения создаются условия, типичные для богатой смеси ($\alpha_г \approx 0.7$), чтобы образовывалось минимальное количество соединений типа $NO_x + HCN + NH_3$.

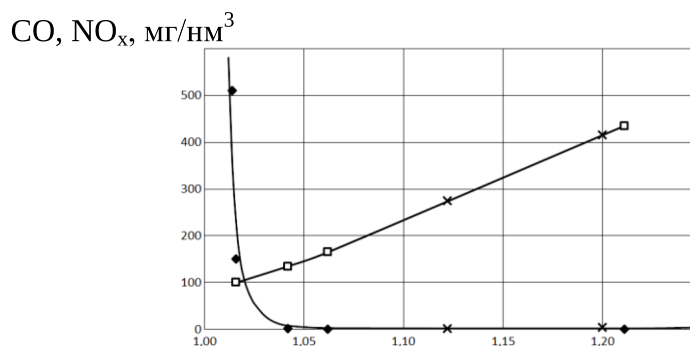


Рисунок 6.1 – Зависимость концентраций CO и NOx от коэффициента избытка воздуха ◆, ◘ - опытные точки; ✖ - новые результаты

Таблица 6.1 – Некоторые результаты испытаний котлоагрегатов

Наименование величины	Обозначение, размерность	БКЗ-160-100Ф	БКЗ-210-140Ф
Паропроизводительность	D, т/ч	140.0	186.0
Паропроизводительность приведенная	$D_{прив}$, т/ч	149.4	180.8
Рабочее давление перегретого пара	$P_{п.п}$, МПа	9.3	13.9
Температура перегретого пара	$t_{п.п}$, ^{o}C	529.0	546.0
Температура питательной воды	$t_{п.в}$, ^{o}C	154.0	244.0
Рабочее давление питательной воды	$P_{п.в}$, МПа	13.8	19.7
Теплота сгорания природного газа	Q^r_i, МДж/м^3	35.66	35.66
Температура воздуха после воздухоподогревателя	$t_{г.в}$, ^{o}C	312.0	323.0
Температура уходящих газов	$\vartheta_{ух}$, ^{o}C	124.0	134.0
Коэффициент избытка воздуха в горелках	$\alpha_г$	1,10	1,20
Коэффициент избытка воздуха в уходящих газах	$\alpha_{ух}$	1.42	1.45
Потери тепла: с уходящими газами	q_2, %	5.32	5.99
с химнедожогом	q_3, %	0.0	0.0
с мехнедожогом	q_4, %	0.0	0.0
в окружающую среду	q_5, %	0.75	0.76
КПД котла брутто	$\eta_{бр}$, %	93.93	93.25
Полный расход природного газа	B, м^3/ч	11829	13485
Разрежение в топке	$S_т$, Па	10	10
Эмиссия NO_x	$Э_{NOx}$, мг/ МДж	96	203

Выводы и рекомендации

Результаты энергетического обследования показали, что конструкция и техническое состояние котлоагрегатов БКЗ-160-100Ф и БКЗ-210-140Ф обеспечивают высокую полноту выгорания горючих компонентов газообразного топлива, однако эмиссии оксидов азота значительно превышают допустимые показатели. Первоочередными мероприятиями для снижения выбросов оксидов азота являются: оптимизация воздушного режима топочных камер, предполагающая снижение расхода воздуха на горелочные устройства, а также уплотнение элементов котлов с целью снижение присосов воздуха до нормативных значений.

Несмотря на то, что установленные котлоагрегаты, отработали более 50 лет, использование комбинации режимно-технологических рекомендаций, предполагающих реконструкцию горелочных устройств, позволит снизить

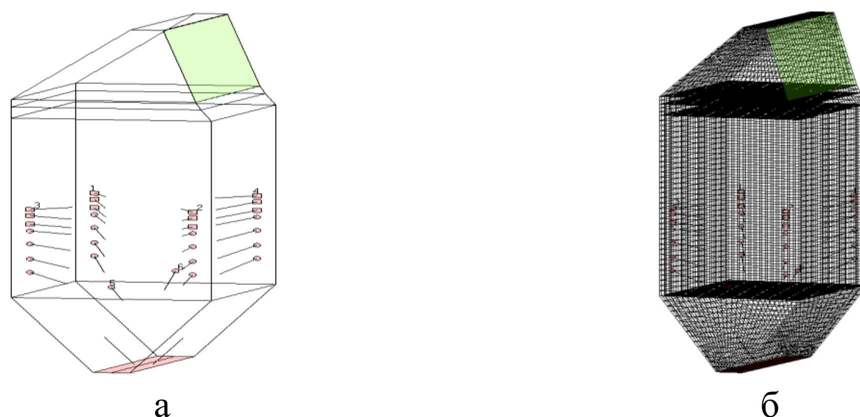
выбросы оксидов азота до значений, соответствующих требованию действующих норм.

В сравнении с работой котлоагрегатов на древесном топливе, работа котельных агрегатах на природном газе характеризуется повышенной эмиссией оксидов азота. Для работы, обследованных котлоагрегатов «Тампелла-Карлсон» и КМ-75-40, характерны большие потери тепла с химическим и механическим недожогом, что связано с конструктивными особенностями данных котлов, их техническим состоянием и режимными параметрами.

7 Численное моделирование топочного процесса низкоэмиссионного вихревого котла ПК-10

В данной главе разработана математическая модель для анализа процессов, протекающих в топках низкоэмиссионных вихревых котлоагрегатов ПК-10, при помощи пакета программ для численного моделирования SigmaFlame. Данный программный продукт был предоставлен учеными Красноярского филиала Института Теплофизики СО РАН и Сибирского федерального университета. Паровой котел ПК-10 СТЭЦ-1 с естественной циркуляцией, П-образной компоновки с призматической топкой размерами по осям труб 7600×9785 мм, с сухим шлакоудалением, предназначен для сжигания каменных углей Интинского месторождения. Моделирование котла ПК-10 производилось при сжигании каменного угля, древесного биотоплива (опилок) и совместном сжигании угля и биотоплива в пропорции 70 % угля и 30 % опилок (по тепловыделению).

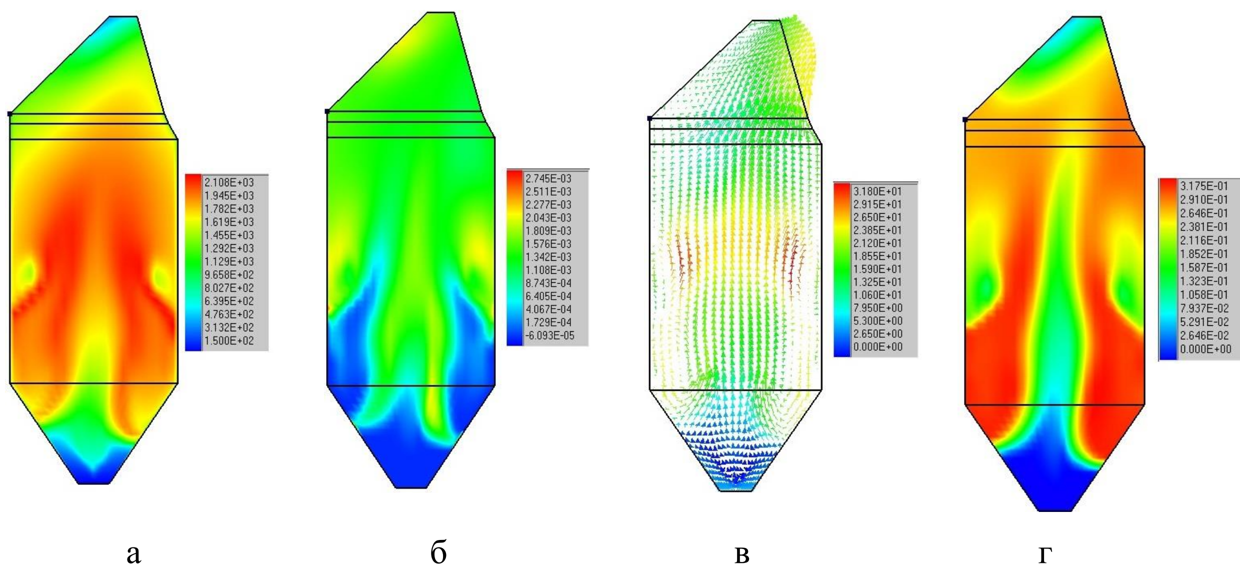
Для моделирования совместного сжигания угля и опилка топочная камера котельного агрегата ПК-10 была немного модифицирована и представлена на рисунке 10а, расчетная сетка на рисунке 7.1б. Из рисунка 7.1а видно, что древесное топливо подается в нижние горелки, обозначенные цифрами 5 и 6 и установленные с наклоном вниз. В остальные горелочные устройства 1,2,3,4 подается каменный уголь.



а б

Рис. 7.1. Топочная камера котельного агрегата ПК-10 (а – модель топочной камеры; б – расчетная сетка топки)

Результаты численного моделирования совместного сжигания угля и древесного биотоплива приведены на рисунке 7.2.



а б в г

Рисунок 7.2 – Результаты численного моделирования (а - поле температур в продольном сечении топки котлоагрегата (°С); б - концентрация NO_x в продольном сечении топки (кг/кг); в - векторное поле скорости (м/с); г - концентрация CO_2 в продольном сечении топки (кг/кг))

На рисунке 7.3 (а, б, в, г) изображены поля температур, концентраций NO_x, CO_2 и векторное поле скорости в горизонтальной плоскости на уровне второго яруса горелочных устройств в топочной камере котлоагрегата ПК-10.

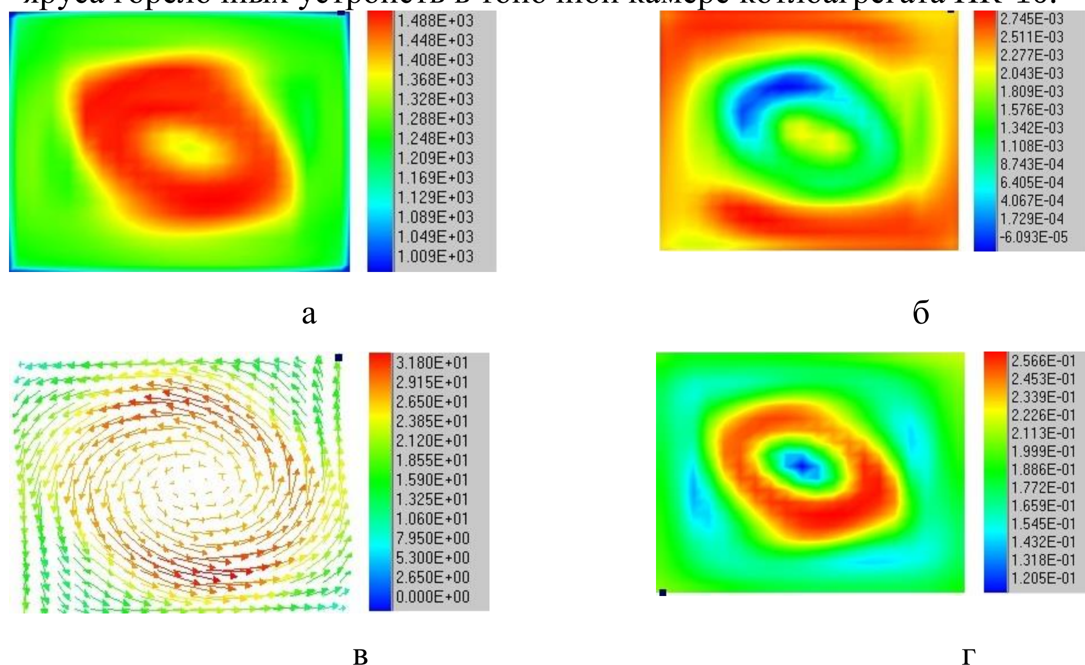


Рисунок 7.3 – Результаты численного моделирования (а - поле температур в поперечном сечении топки котлоагрегата (°С); б - концентрация NO_x в поперечном сечении топки (кг/кг); в - векторное поле скорости (м/с); г - концентрация CO_2 в поперечном сечении топки (кг/кг))

На рисунке 7.5а представлено распределение температур в пристенной области топочной камеры котельного агрегата. Можно выделить несколько зон с наибольшими температурами и соответственно тепловыми потоками на стены: это область у фронтальной стены в центральной ее части в районе горелок первого яруса; скаты холодной воронки между полутопками; центральная часть левой и

правой стены на уровне второго яруса горелок, а также центральная область на задней стене около горелок второго яруса и выше.

На рисунке 7.5а можно выделить область на выходе из топочной камеры, где имеют место пониженные температуры газового потока. Это может быть объяснено тем, что вихревой поток с частицами топлива концентрируется в средней части выходного окна и у правой стены топки. При этом температура в центральной зоне выходного окна достигает 1514 °С.

Для подтверждения достоверности результатов было проведено сравнение с экспериментальными данными, полученными в результате испытаний котельного агрегата. Для сравнения были выбраны величина q_4 и температура на выходе из топочной камеры. Экспериментально полученное среднее значение q_4 за год эксплуатации для трех котлоагрегатов ПК-10 СТЭЦ-1, модернизированных на низкоэмиссионную вихревую схему сжигания, составило 1,21 %. По результатам моделирования получено значение q_4 = 1,08 %. Расхождение составляет 10%, что является для задач данного уровня приемлемым.

НАУЧНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие выводы (некоторые выводы представлены в ранее опубликованных работах автора):

1. Обоснована перспективность и доказана необходимость использования твердых биотоплив и торфа в топливно-энергетическом балансе Архангельской области и лесных регионов Российской Федерации.
2. Доказана эффективность применения методов комплексного термического анализа при определении реакционной способности древесного топлива.
3. Выяснены параметры проведения экспериментов, при которых достигается кинетических режим, обеспечивающий получение объективных данных о реакционной способности древесного топлива при проведении комплексного термического анализа.
4. Определены оптимальные параметры исследования процесса термического разложения и горения древесного биотоплива при различных динамических и изотермических условиях в синхронном термоанализаторе и реакторе скоростного горения, осуществляющем детальное моделирование процессов, происходящих в топочных устройствах котельных агрегатов.
5. Исследована кинетика процессов термического разложения древесного топлива различных пород, получены данные о константах скорости реакций и энергиях активации, которые впоследствии могут быть использованы при моделировании.
6. Предложена уникальная кинетическая модель – Независимая Расширенная Параллельная модель, наиболее корректно описывающая кинетику процесса термического разложения и горения древесного биотоплива.
7. Впервые детально исследован процесс торрефикации древесного биотоплива на примере древесины ели и гидролизного лигнина. Установлено

влияние данного процесса на реакционную способность топлива, детально описаны механизмы протекания процесса торрефикации.

8. Выполнено морфологическое исследование структуры биотоплива и косового остатка с использованием электронного микроскопа. В ходе исследования выявлены значительные изменения в структуре после термической обработки.

9. Проведено морфологическое исследование торрефицированных образцов гидролизного лигнина при разных температурах и времени выдержки, что позволило установить и описать механизмы образования пористой структуры и, соответственно, установить взаимосвязи реакционной способности древесного биотоплива при процессе торрефикации.

Проведенные исследования котлоагрегатов КМ-75-40 и «Тампелла-Карлсон» позволили сделать выводы о необходимости оптимизации воздушного режима топочных камер, снижении расхода первичного воздуха под колосниковые решетки, уменьшении расхода вторичного воздуха через газовые горелки, а также о необходимости уплотнения элементов котлов с целью снижения присосов и перетёк воздуха до нормативных значений. Целесообразно модернизировать их газоочистные установки, обеспечив отделение из летучей золы фракции с размером частиц 250 мкм и более с целью последующего их использования как дешевого углеродного сорбента среднего качества для очистки сточных вод и уходящих газов промпредприятий. Данное направление по эксплуатации физически изношенных котлоагрегатов, как энерготехнологических установок, является достаточно перспективным для продления их жизненного цикла, так как наряду с выработкой энергии позволяет получить углеродный сорбент и золу для повышения плодородия почвы.

10. Проведенные исследования котельных агрегатов БКЗ-160-100Ф и БКЗ-210-140Ф позволили сделать рекомендации по повышению эффективности работы данных котельных агрегатов и уменьшения эмиссии оксидов азота, путем оптимизации воздушного режима топочных камер.

11. Проведено численное моделирование в программном обеспечении SigmaFlame топочного процесса котлоагрегата, работающего на угольном топливе. Достоверность результатов моделирования была подтверждена путем сравнения с данными промышленно-эксплуатационных испытаний котельного агрегата. На основе подтвержденной математической модели было проведено исследование топочного процесса котлоагрегата при совместном сжигании угольного и древесного топлива.

12. Выполнен технико-эконмический расчет перевода котлоагрегата Е-220/100 на совместное сжигание древесного и угольного топлива.

Дальнейшим направление развития данного направления является совершенствование математической модели. В части комплексного термического анализа следует детально изучить угольные топлива различных месторождений для применения данных, полученных в лабораторных условиях, при моделировании топочных процессов котлоагрегатов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Maryandyshev P., Schönnenbeck C., Trouve G., Brillard A., Lyubov V., Brilhac J-F. Combustion of hydrolysis lignin in a drop tube furnace and subsequent gaseous and particulate emissions. Bioresource Technology. – 2019. – №288. – 121498.

2. Maryandyshev P., Popova E., Chernov A., Brillard A., Kehrli D., Trouve G., Lyubov V., Brilhac J-F. Thermal degradation of wood biofuels, coals and hydrolysis lignin from the Russian Federation: Experiments and modelling. Bioresource Technology. – 2016. – №218. – P. 1046–1054.

3. Maryandyshev P., Chernov A, Lyubov V, Trouve G, Brilliard A, Brilhac J-F. Investigation of thermal degradation of different wood-based biofuels of the northwest region of the Russian Federation. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – №122. – P. 963–973.

4. Maryandyshev P.A., Chernov A.A., Lyubov V.K. Analysis of Thermogravimetric data for different forms of wood. Solid Fuel chemistry. – 2015. – №49. – P. 117–122.

5. Maryandyshev P.A., Chernov A.A., Popova E.I., Lyubov V.K.Thermal decomposition and combustion of coals, fuel wood, hydrolytic lignin, as studied by thermal analysis. Solid fuel chemistry. – 2016. – №50. – P. 167–176.

6. Maryandyshev P.A., Chernov A.A., Popova E.I., Eseev M.K., Lyubov V.K.The isothermal degradation of wood; Solid fuel chemistry. – 2016. – №56. – P. 381–389.

7. Maryandyshev P.A., Chernov A.A., Pankratov E.V., Lubov V.K. CFD simulation of the combustion process of the low-emission vortex boiler. Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – №891. – 012216. Doi: 10.1088/1742-6596/891/1/012216.

8. Maryandyshev P.A., Popova E.I., Chernov A.A., Popov M.S., Lyubov V.K, Trouve G, Brillard A., Brilhac J-F. Thermal decomposition and combustion of biofuels; Solid fuel chemistry. – 2017. – №51. – P. 370–378.

9. Maryandyshev P.A., Chernov A.A., Popova E.I., Eseev M.K., Lyubov V.K. Isothermal and morphological studies of the torrefaction of spruce wood, Solid fuel chemistry. – 2018. – №52. – P. 153–162.

10. Maryandyshev P.A., Kangash A.I., Lyubov V.K. Investigation of thermal degradation of hydrolysis lignin. Matec Web of Conference. ComPhysChem’18: International Conference Combustion Physics and Chemistry – ComPhysChem’18 Samara, Russia 24-28 July. – 2018. – №209. – 00001.

11. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К. Анализ термогравиметрических и кинетических данных различных видов древесного биотоплива Северо-Западного региона Российской Федерации. Известия Высших Учебных Заведений «Лесной Журнал». – 2016. – №1. – С. 167–182.

12. Марьяндышев, П.А. Экспериментальное исследование процесса термического разложения биотоплива / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, Н.В. Шкаева, В.К. Любов // Вестник Череповецкого государственного университета. – 2013. – №4. - С. 22-25.

13. Марьяндышев, П.А. Экспериментальное исследование процесса термической подготовки и воспламенения биотоплива / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, Н.В. Шкаева, В.К. Любов // Международный журнал экспериментального образования. – 2013. – №11. – С. 71–76.

14. Марьяндышев, П.А. Изменение морфологической структуры коксового остатка биотоплива в процессе пиролиза / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, В.К. Любов // Международный журнал экспериментального образования. – 2014. – №8. – С.23–28.
15. Марьяндышев, П.А. Термогравиметрическое и кинетическое исследование торфа и гидролизного лигнина / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, В.К. Любов // Международный журнал экспериментального образования. – 2014. – №12. – С.20–28.
16. Марьяндышев, П.А. Исследование процессов термического разложения биотоплива и разработка способов повышения эффективности его энергетического использования / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, В.К. Любов // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – №1. – С.29–37.
17. Марьяндышев, П.А. Исследование состава уходящих газов в процессе термического разложения и горения биотоплива / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, В.К. Любов, Ж.Ф. Брильяк, Г. Туве // Биотехнологии в химико-лесном комплексе: материалы международной научной конференции 11-12 сентября 2014 г. – Архангельск: Сев. (Арк.) фед. ун-т. – 2014. – С. 209–212.
18. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К. Исследование различных видов биотоплива методом хроматографии газовых смесей. Вестник Череповецкого государственного университета. – 2015. – №2. – С. 44–49.
19. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К. Численное моделирование топочного процесса низкоэмиссионного вихревого котла. Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – №7. – С. 59–66.
20. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Попова Е.И., Любов В.К. Термогравиметрическое исследование процесса термического разложения и горения древесного топлива, углей и гидролизного лигнина. Современные наукоемкие технологии. – 2015 – №5. – С. 26–31.
21. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К. Определение кинетических характеристик процесса термического разложения топлив с целью анализа топочных процессов. Вестник Северного (Арктического) федерального университета. – 2015. – С. 118–127.
22. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Попова Е.И., Любов В.К. Кинетическое исследование древесного топлива, углей и гидролизного лигнина. Современные наукоемкие технологии. – 2015. – №12. – С. 249–253.
23. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Попова Е.И., Любов В.К. Изотермическое исследование древесного топлива и его органических компонентов. Вестник Череповецкого государственного университета. – 2016. – №2. – С. 15–18.
24. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Панкратов Е.В., Любов В.К. Численное моделирование топочного процесса низкоэмиссионного вихревого котла с использованием программного пакета ANSYS FLUENT; Вестник Череповецкого государственного университета. – 2016. – №74. – С. 36–40.
25. Марьяндышев П.А., Наумов Н.Р., Попов А.Н., Любов В.К. Исследование работы котлов малой мощности. Вестник Череповецкого государственного университета. – 2017. – №4. – С. 27–33.

26. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Панкратов Е.В., Любов В.К. Численное моделирование топочного процесса низкоэмиссионного вихревого котлоагрегата. Материалы международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики», 9-11 октября 2017 г.): в 2 т. Т.2. – М.: Издательский дом МЭИ. – 2017. – 410 с.

27. Марьяндышев П.А., Попова Е.И., Любов В.К. Термические и кинетические исследования твердых топлив. Учебное пособие. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова. – электронные текстовые данные. – Архангельск: САФУ. – 2018. – 83 с. ISBN 978-5-261-01297-9.

28. Maryandyshev P.A., Kangash A.I., Lyubov V.K. Investigation of thermal degradation of hydrolysis lignin. Сборник тезисов конференции: International conference on combustion physics and chemistry, 2018, Samara. ISBN 978-5-4317-0298-3.

29. Марьяндышев П.А., Любов В.К., Попов А.Н., Ярков Д.А.. Анализ эффективности энергетического использования древесного топлива в котлоагрегатах среднего давления. Труды Седьмой Российской национальной конференции по теплообмену: в 3 томах (22-26 октября 2018 г., Москва). Т.1. – М.: Издательский дом МЭИ, 2018. – 582 с. ISBN 978-5-383-01313-7; ISBN 978-5-383-01314-4 (т.1).

30. Марьяндышев П.А., Любов В.К., Попов А.Н., Ярков Д.А.. Анализ эффективности сжигания природного газа в котлоагрегатах высокого давления. Труды Седьмой Российской национальной конференции по теплообмену: в 3 томах (22-26 октября 2018 г., Москва). Т.3. – М.: Издательский дом МЭИ, 2018. – 792 с. ISBN 978-5-383-01313-7; ISBN 978-5-383-01316-8 (т.3).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с указанием фамилии, имени, отчества, почтового адреса, адреса электронной почты, наименования организации, должности лица, составившего отзыв, подписанные и заверенные печатью, просим направлять по адресу:

195251, г. Санкт-Петербург, улица Политехническая 29, диссертационный совет Д 212.229.04